Ann. agron., 1970, **21** (6), 725-757.

INFLUENCE DES COMPOSÉS ORGANIQUES SOLUBLES SUR LA PÉDOGENÈSE EN MILIEU ACIDE (1)

II. — EXPÉRIENCES DE LABORATOIRE MODALITÉS D'ACTION DES AGENTS COMPLEXANTS (2)

S. BRUCKERT

Centre de Pédologie
Faculté des Sciences, 54 - Nancy
Centre national de la Recherche scientifique

RÉSUMÉ

Afin de compléter des recherches effectuées *in situ*, nous décrivons ici des résultats d'expériences de laboratoire qui ont démontré les mécanismes pédogénétiques suivants :

Dans les sols à mor, les acides organiques persistent dans les litières, filtrent à travers les horizons A et parviennent dans les horizons B des podzols, mais seuls les acides aliphatiques jouent un rôle important dans la complexation et l'entraînement des cations Fe, Al ; de plus, ces mêmes acides favorisent la migration des polymères issus des litières. Dans les horizons spodiques, tous les acides étudiés, aromatiques et aliphatiques, sont insolubilisés en premier lieu par un processus essentiellement *chimique*, puis sont en partie minéralisés et surtout incorporés à des composés humiques plus ou moins polymérisés.

Dans les sols à mull, une forte activité biologique jointe à la présence constante de cations échangeables provoque une insolubilisation et une transformation sur place (dans la litière et le mull) des acides avec intégration *biochimique* aux composés humifiés très polymérisés ; toute migration de complexes est inhibée.

CHAPITRE III

EXPÉRIENCES DE LABORATOIRE : MODALITÉ D'ACTION DES AGENTS COMPLEXANTS

Après avoir démontré *in situ* 1° l'action prépondérante des acides organiques simples en tant qu'agents complexants actifs vis-à-vis du fer, 2° l'évolution divergente de ces composés dans les sols à mull ou à mor, nous présentons maintenant des

(1) Extrait d'une thèse de Doctorat d'État soutenue à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy le 8 juin 1970.
(2) La 1re partie est parue dans le n° 4 (1970) des Annales agronomiques.

résultats de recherches expérimentales entièrement consacrées à l'étude des quatre acides organiques les plus représentatifs au point de vue pédogénétique dans ces sols : acides citrique, oxalique, vanillique et *p*-hydroxybenzoïque. Il s'agit essentiellement de deux expériences complémentaires, l'une de type « dynamique », l'autre de type « statique ».

L'expérience « dynamique » consiste à percoler les acides désignés ci-dessus à travers des horizons types caractéristiques d'un sol brun lessivé et d'un podzol humo-ferrugineux ; elle permet de comparer la mobilité de ces composés et de montrer leur rôle dans le lessivage des cations.

L'expérience « statique » met en évidence les mécanismes de transformation des acides organiques grâce à l'emploi de molécules radioactives introduites dans les mêmes horizons que ceux étudiés dans l'expérience précédente, et mis à incuber pendant trois semaines.

On se propose donc d'exposer ici les résultats les plus démonstratifs de ces recherches ; ensuite, on effectuera une discussion commune en vue d'aboutir aux conclusions générales.

I. — Étude « dynamique » : expériences de percolation d'acides a travers les horizons caractéristiques d'un sol a mull et d'un sol a mor

Dans les sols, l'action complexante des acides organiques ne peut intervenir :

1° si leurs molécules sont adsorbées sur les argiles et les sesquioxydes (Bingham *et al.*, 1965 ; King et Bloomfield, 1966) ou bien insolubilisées à la suite de transformations purement chimiques ;

2° si ces mêmes molécules sont rapidement métabolisées par une microflore tellurique active (Crawford, 1956 ; Dommergues et Duchaufour, 1965 ; Bruckert et Dommergues, 1966).

Étant donné que ces deux processus interviennent simultanément dans le sol, mais avec des intensités différentes, on a mis au point à l'occasion d'une étude préalable (Bruckert et Dommergues, 1968), une technique capable de dissocier dans une large mesure, le rôle des facteurs microbiologiques de celui des facteurs physico-chimiques.

D'autre part, le dispositif expérimental choisi, qui consiste à enrichir les sols en substrat par percolation lente, permet de rendre compte de l'intensité des migrations d'acides organiques et des cations entraînés dans les eaux de lessivage.

1. — *Matériel et méthodes d'étude*

1. *Choix du matériel d'étude.*

Afin d'augmenter les contrastes, nous avons choisi et utilisé les horizons d'un sol brun lessivé (A_1) et d'un podzol humo-ferrugineux (A_1, B_h) provenant respectivement du plateau lorrain (Grande-Fraize) et du massif des Basses-Vosges (Taintrux). Les descriptions et les caractéristiques de ces profils sont mentionnés au chapitre II, § II.

2. *Méthodes d'étude.*

Chaque échantillon de sol (80 g) introduit dans un tube à percolation (diamètre : 2,6 cm ; hauteur de la terre : 13 cm), est imprégné très lentement (1 goutte/15 s) soit par une solution de

l'acide étudié, faiblement concentrée (0,25 à 1 p. 1 000) soit par de l'eau (témoin) ; après chaque percolation, à raison de 50 ml/24 heures, on mesure l'éluat recueilli. L'écoulement à travers l'horizon étant libre, ce procédé permet d'enrichir les divers milieux par des acides faiblement solubles (acides phénols). A partir de ce protocole, nous pouvons aussi déterminer la quantité d'acide maintenue en solution (éluat) et analyser l'intensité du lessivage des cations. Les acides sont dosés par titrimétrie (aliphatiques) et par photométrie en lumière UV (phénoliques) ; les résultats sont confirmés par chromatographie suivant les techniques décrites par BRUCKERT (1970). D'autre part, la détermination des cations présents dans l'éluat est effectuée par absorption atomique, après centrifugation à 18 000 t/mn.

En ce qui concerne les acides organiques, il nous a paru opportun de dissocier leurs transformations biologiques de leurs transformations physico-chimiques ; pour cette raison, nous avons inhibé le développement de la microflore en maintenant une série d'échantillons à $0^o \pm 1^oC$, les résultats étant comparés à des milieux maintenus à $20^o \pm 1^oC$. Toutes les expériences sont répétées au minimum deux fois.

2. — *Résultats*

Le détail des résultats concernant la répartition de chaque acide au 10[e] jour de l'expérience, a été exposé et discuté dans une publication récente (BRUCKERT et JACQUIN, 1969 *a*) ; on distinguait notamment la *fraction éluée* ou acide maintenue en solution (E) de la *fraction retenue par le sol* (R) ; cette dernière fraction se divisait elle-même en acide minéralisé en CO_2, en acide extractible en fin d'expérience par l'eau, par la soude 2 N ou à l'aide d'une résine échangeuse de cations, enfin en acide insolubilisé, transformé à 0°C par des processus de nature essentiellement physico-chimique (I_0) ou transformés à 20°C par des processus de nature biochimique (I20).

Dans ces conditions, nous nous bornerons à exposer ici les résultats concernant la fraction éluée, nous réservant d'exploiter ultérieurement les résultats se rapportant à la fraction retenue, lors de la confrontation des expériences dynamique et statique.

En ce qui concerne l'étude de chaque composé, nous avons consigné dans le tableau 16, les pourcentages d'acide élué en 10 jours, mais les valeurs observées ne fournissant qu'un résultat global, il nous a semblé indispensable de mesurer également la « cinétique » du phénomène et d'établir des courbes des taux élués en fonction du temps (fig. 5, 7, 8 et 10).

1. *Expériences portant sur les acides aliphatiques.*

1. 1. *Migration de l'acide citrique.*

Les différences d'élution de l'acide citrique constatées à 0°C et 20°C, c'est-à-dire quand le développement de la microflore est soit inhibé, soit favorisé, confirment le rôle des micro-organismes déjà noté à l'occasion d'une étude antérieure (BRUCKERT et DOMMERGUES, 1968) ; cette différence apparaît d'autant plus accusée que l'activité biologique spécifique de la dégradation de l'acide citrique est plus élevée. Si on examine notamment les résultats obtenus à 20°C, on observe que la quantité d'acide citrique retrouvée dans l'éluat est maximum après passage à travers l'horizon A_1 de podzol (65,1 p. 100), moyenne après l'horizon B_h (31,9 p. 100) et presque nulle après l'horizon A_1 de sol brun lessivé (0,5 p. 100).

Les courbes donnant les taux d'acide élué en fonction du temps, permettent d'obtenir des données plus précises sur le pouvoir de rétention du sol étudié à l'égard de l'acide (fig. 5).

La pente au point d'inflexion est d'autant plus relevée que l'horizon retient moins l'acide citrique ; pour l'horizon A_1 d'un podzol, on obtient une verticale quelle que soit la température ; par contre, pour le B_h, l'angle avec l'axe des abscisses devient

beaucoup plus aigu, surtout à une température de 20°C ; enfin, cette pente s'estompe fortement dans le cas du mull maintenu à 0°C pour disparaître si ce même sol est incubé à 20°C.

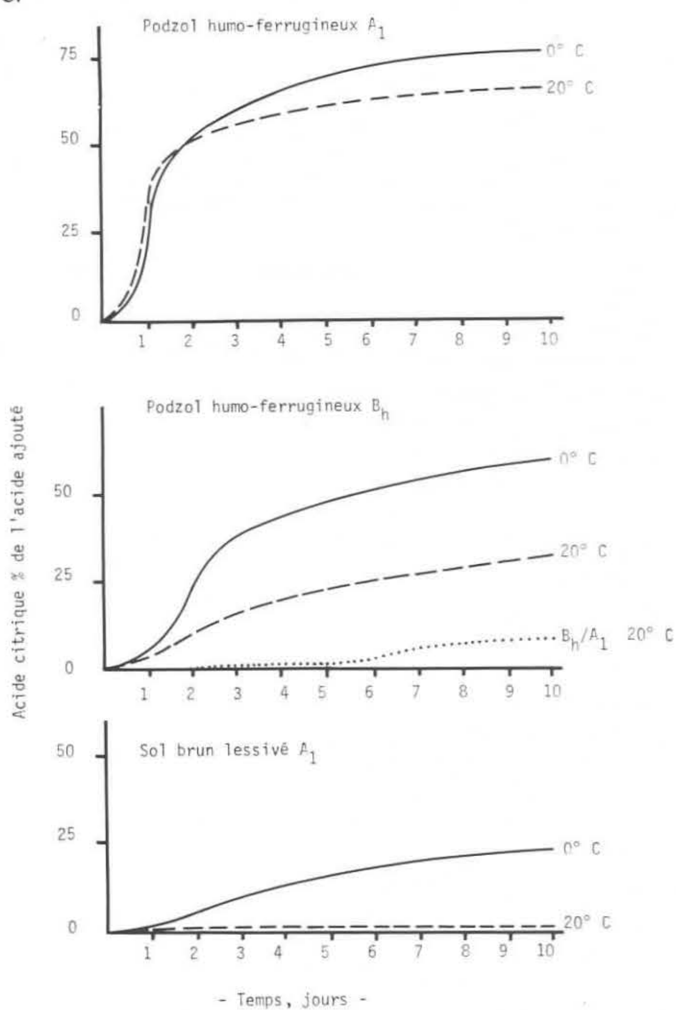


FIG. 5. — *Pourcentages cumulés d'acide citrique maintenu en solution, représentés en fonction du temps*

Il est intéressant de comparer les résultats concernant les horizons podzoliques avec ceux des profils situés dans leur milieu naturel. Nos travaux antérieurs ont montré la présence d'acide citrique dans les différents horizons de ce même podzol, mais la teneur en acide des solutions de sol à la base du mor égale au plus 1/6 de la concentration utilisée dans notre expérience ; en tenant compte de cette relation terrain-laboratoire, il nous a semblé que l'évolution de l'acide citrique observée durant les premiers jours de la percolation était la plus significative, comme en témoignent les figures 5 et 6. De ce fait, on est en droit de penser que ce composé peut traverser aisément les horizons A (pente verticale et valeur de E supérieure à 50 p. 100) et migrer jusqu'en B_h où sa mobilité sera diminuée. Afin de préciser ce point,

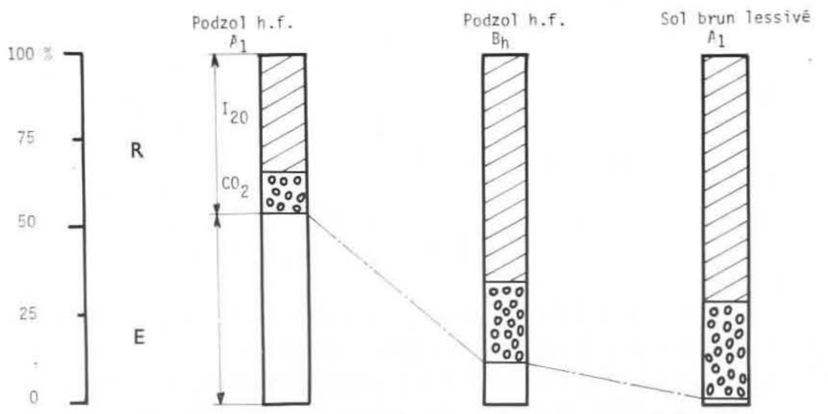


Fig. 6. — *Répartition de l'acide citrique au 2e jour d'incubation à une température favorable au développement des micro-organismes* (20°C)

R = acide retenu par le sol
E = acide présent dans l'éluat

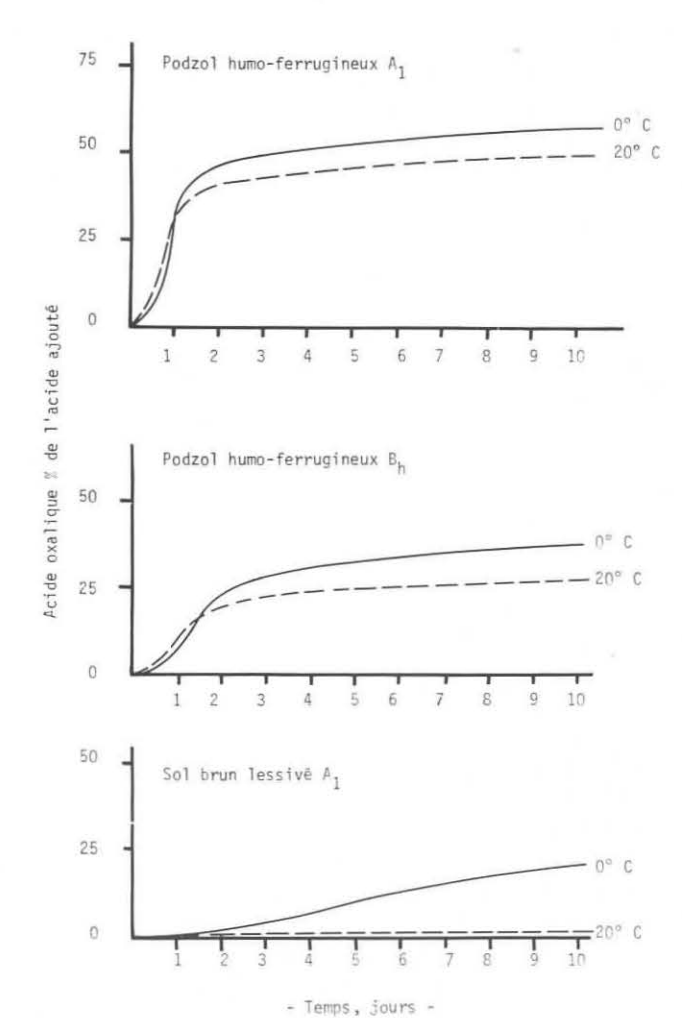


Fig. 7. — *Pourcentages cumulés d'acide oxalique maintenu en solution, représentés en fonction du temps*

nous avons entrepris une expérience complémentaire en percolant une solution d'acide citrique à travers un A_1 superposé à un B_h ; dans ce cas, on constate que la quantité d'acide recueillie dans l'éluat est considérablement diminuée (fig. 5 : courbe en pointillé B_h/A_1) et qu'elle est loin d'atteindre la valeur théorique donnée par le calcul ; cette expérience met donc en évidence, d'une part la migration de l'acide citrique dans les horizons A des podzols, d'autre part le pouvoir de rétention d'un horizon B_h.

Enfin, dans les conditions naturelles, on peut penser que l'acide citrique retenu par l'horizon B_h sera transformé en toute saison, même en hiver. En effet, si en période de fonte des neiges, le mor présente une température voisine de 0°C, permettant le lessivage maximum, le B_h en raison du gradient de température mesuré dans les sols en place, se trouve à une température de 5°C environ (BUCKMAN et BRADY, 1960) ; or, à 5°C, le développement de la microflore n'est que faiblement ralenti (BRUCKERT et DOMMERGUES, 1968).

1.2. *Migration de l'acide oxalique.*

En ce qui concerne ce composé simple, les résultats obtenus peuvent être rapprochés de ceux observés pour l'acide citrique ; en particulier, l'examen comparé des figures 5 et 7 rend compte de l'élution semblable des acides citrique et oxalique et du rôle pédogénétique identique que ces deux produits pourront jouer dans les sols étudiés.

2. *Expériences portant sur les acides phénols.*

2.1. *Migration de l'acide vanillique.*

Lorsque l'activité biologique est inhibée, c'est-à-dire dans l'expérience à 0°C, l'éluat correspondant à un A_1 de podzol est deux fois plus riche en acide vanillique (54,2 p. 100) que celui correspondant à un B_h (28,4 p. 100) ou à un A_1 de sol brun lessivé (19 p. 100 : tabl. 16).

Si le développement des micro-organismes est favorisé (20°C), le podzol se distingue avec netteté du sol brun lessivé : dans le premier, l'acide vanillique maintenu en solution représente 25 p. 100 (B_h) à 33 p. 100 (A_1) de l'acide ajouté, alors que dans le second (mull) ce pourcentage est extrêmement faible (2,2 p. 100).

Soulignons encore la rétention de l'acide vanillique par l'horizon d'accumulation humique B_h et ceci quelle que soit la température ; ces caractéristiques sont illustrées par la courbe cumulative obtenue en fonction du temps (fig. 8). En effet, l'acide vanillique, présent dès le premier jour dans l'éluat du mor, n'apparaît seulement qu'au 5e jour dans celui du B_h ; d'autre part, la pente au point d'inflexion révèle une élution très progressive pour le B_h.

Dans les conditions naturelles, compte tenu des remarques évoquées à l'occasion de l'étude de l'acide citrique et de la faible solubilité de l'acide vanillique, il paraît logique de considérer surtout les processus intervenant pendant les 5 premiers jours ; au cours de cette période, et quelle que soit la température du sol, au moins 25 p. 100 de la quantité d'acide vanillique soluble des horizons A peuvent migrer et atteindre l'horizon B_h d'un podzol où cet anion aromatique est fortement retenu (fig. 9). On peut donc penser que la mobilité de l'acide vanillique dans les horizons A des podzols et la participation de ce composé à la formation des substances humiques des horizons B_h interviennent en toute saison : en hiver au cours d'une période de dégel ou en été au cours de pluies estivales.

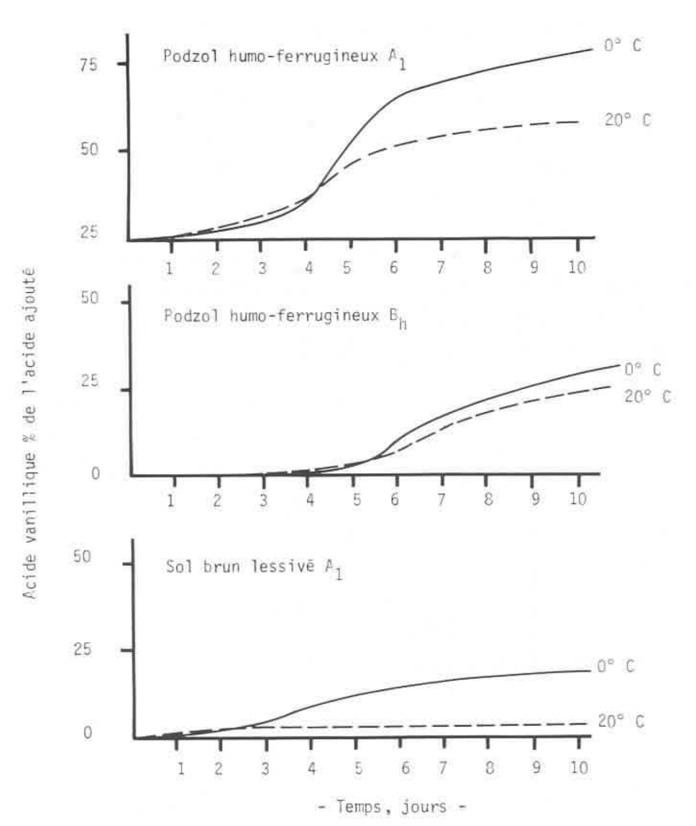


FIG. 8. — *Pourcentages cumulés d'acide vanillique maintenu en solution, représentés en fonction du temps*

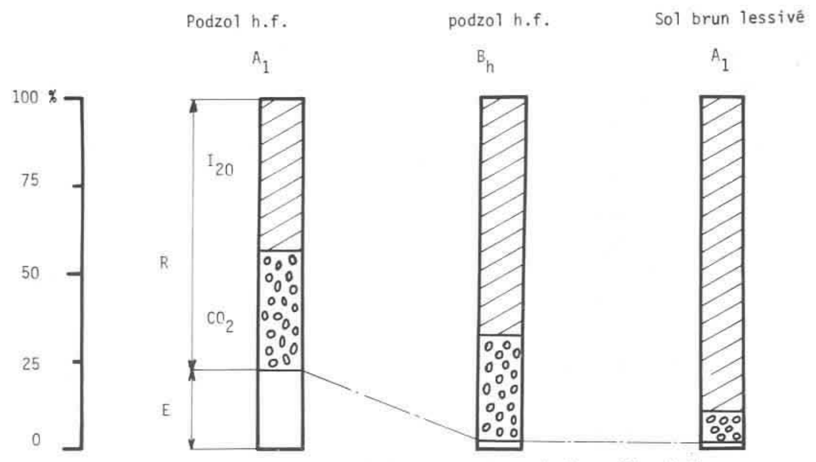


FIG. 9. — *Répartition de l'acide vanillique au 5e jour d'incubation à une température favorable au développement des micro-organismes* (20°C)

R = acide retenu par le sol ; E = acide présent dans l'éluat

2.2. *Migration de l'acide* p-*hydroxybenzoïque.*

Si les échantillons sont maintenus à une température défavorable à l'activité biologique (0°C) il apparaît que l'élution de l'acide *p*-hydroxybenzoïque diffère peu de celle de l'acide vanillique ; par contre, à une température favorable au développement des micro-organismes (20°C), cet acide comparé à l'acide vanillique est plus fortement retenu et transformé non seulement par les sols bruns lessivés, mais aussi par les sols podzoliques (tabl. 16). Ceci montre que l'acide *p*-hydroxybenzoïque pourra suivre une évolution identique à celle de l'acide vanillique lorsque la température avoisinera 0°C ; l'opposition entre le comportement de ces deux acides apparaîtra fortement aux températures plus élevées, le premier étant largement transformé dès la surface même dans les podzols (fig. 10).

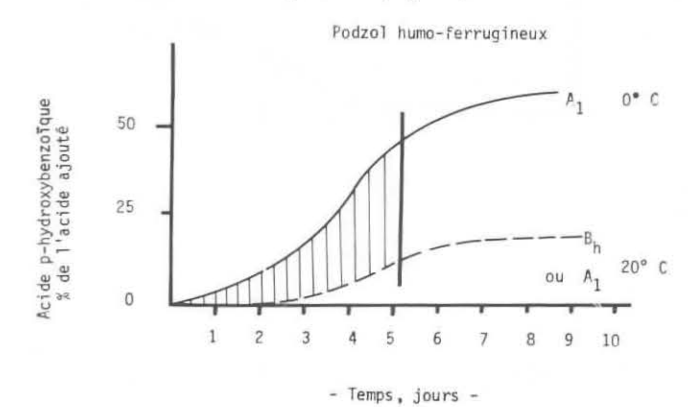


FIG. 10. — *Pourcentages cumulés d'acide* p-*hydroxybenzoïque maintenu en solution représentés en fonction du temps*

3. *Lessivage des cations par les acides citrique et oxalique.*

Entre ces deux composés choisis parmi les acides aliphatiques les plus importants des profils, c'est incontestablement l'acide citrique qui met en solution les plus grandes quantités des divers cations dosés (tabl. 17). Parmi ces éléments, le fer et l'aluminium sont particulièrement abondants dans les éluats acides comparés aux éluats aqueux (témoins). L'acide citrique et l'acide oxalique solubilisent tous deux de grandes quantités d'aluminium, mais le premier complexe quantitativement plus de fer que le second ; ceci est vérifié de façon démonstrative à 0°C : en B_h, la quantité d'aluminium mise en solution avoisine 50 mg quel que soit l'acide percolé ; par contre, la quantité de fer diffère suivant l'anion employé puisque l'acide citrique met en solution 15 mg de fer (rapport Al/Fe = 3) et l'acide oxalique 1,5 mg, soit 10 fois moins (rapport Al/Fe = 30).

Effectuons maintenant une étude comparée des divers horizons : l'horizon A_1 d'un podzol libère des quantités relativement faibles de cations bien que l'éluat correspondant à ce milieu soit riche en acides aliphatiques ; ceci s'explique en raison de la pauvreté en cations de cet horizon lessivé ; la mise en solution du fer et de l'aluminium peut même être inférieure à celle observée dans le mull quand les expériences sont conduites à 0°C. Le milieu capable de fournir la plus grande quantité de fer et d'aluminium correspond incontestablement à l'horizon B_h riche en hydroxydes et en complexes organo-métalliques ; ces derniers composés insolubilisés en

TABLEAU 16. — *Migration des acides organiques : taux* (E) *d'acide recueilli dans l'éluat en 10 jours d'incubation à une température favorable* (20°C) *ou défavorable* (0°C) *au développement des micro-organismes*

Acide maintenu en solution % de l'acide percolé	Température d'incubation 20°C			Température d'incubation 0°C		
	S. B. less. A_1 (mull)	Podzol h. f.		S. B. less. A_1 (mull)	Podzol h. f.	
		A_1 (mor)	B_h		A_1 (mor)	B_h
Acide citrique	0,5	65,1	31,9	22,4	75,5	55,1
Acide oxalique	0,05	45,9	30,1	21,4	55,6	38
Acide vanillique	2,2	33,1	24,8	19	54,2	28,4
Acide p-hydroxybenzoïque	1	14	15,1	33,5	57,9	43,1

TABLEAU 17 — *Cations exprimés en mg, mis en solution par les acides citrique et oxalique* (éluats)

Cations (mg) lessivés par un acide ou par l'eau		Température d'incubation 20°C			Température d'incubation 0°C		
		S. B. less. A_1 (mull)	Podzol h. f.		S. B. less. A_1 (mull)	Podzol h. f.	
			A_1 (mor)	B_h		A_1 (mor)	B_h
Acide citrique	Ca	14,12	0,55	1,10	35,64	0,46	0,37
	Mg	1,99	0,87	0,29	4,23	0,92	0,25
	K	6,60	1,53	3,75	6,97	1,50	3,69
	Fe	5,97	1,10	16,61	9,32	1,06	14,97
	Al	7,53	5,61	51,48	20,45	4,80	49,47
Acide oxalique	Ca	2,31	0,64	0,19	10,59	0,43	0,12
	Mg	0,30	0,30	0,09	1,71	0,28	0,09
	K	1,25	1,06	4,42	2,69	0,62	4,30
	Fe	0,68	4,07	4,53	2,33	3,82	1,46
	Al	0,43	11,41	36,93	14,99	10,06	55,33
Eau (témoin)	Ca	2,38	0,22	0,21			
	Mg	0,41	0,05	0,09			
	K	2,06	1,21	1,36			
	Fe	1,57	0,31	0,57			
	Al	1,60	0,19	1,33			

2

milieu naturel seraient déplacés dans les conditions de l'expérience par les acides étudiés en raison de leur pouvoir complexant très élevé (GALLAGHER et WALSH, 1943 ; SCHNITZER et SKINNER, 1964).

4. *Lessivage des cations par les acides vanillique et* p-*hydroxybenzoïque.*

Ces deux composés phénoliques caractéristiques des sols, agissent l'un et l'autre de façon sensiblement égale sur les cations des horizons percolés (tabl. 18). *Le fer et l'aluminium ne sont pas du tout mis en solution* puisque les quantités entraînées par chaque percolat acide sont égales ou inférieures à celles des témoins ; ce résultat important est observé même à basse température (0°C), alors que les éluats sont riches en acides phénols maintenus en solution.

Les bases Ca, Mg, K, sont solubilisées avec plus ou moins d'intensité suivant la richesse en cations du milieu et en particulier suivant la teneur en calcium ; en effet dans les milieux pauvres en calcium, le potassium apparaît comme l'élément le plus mobile ; au contraire, dans les milieux riches en Ca, le potassium n'est plus mis en solution par les acides phénols étudiés.

II. — EXPÉRIENCE « STATIQUE » : ÉVOLUTION DES ACIDES ORGANIQUES MARQUÉS AU ^{14}C DANS UN SOL A MULL ET DANS UN SOL A MOR

Par l'utilisation des molécules radioactives, qui permettent de suivre avec exactitude le devenir d'un substrat, on étudie maintenant certains mécanismes de transformation des principaux acides organiques. Il s'agit avant tout de préciser les résultats obtenus dans la première expérience, étant bien entendu que l'interprétation des processus pédogénétiques sera déduite des deux expériences après confrontation de leurs résultats.

En outre, cette expérience, comportant une étude respirométrique, complète la première à un autre point de vue : elle seule permet de mesurer la quantité de CO_2 fourni par le sol, pendant un temps donné, en présence d'un poids donné de substrat : dans ce but, les expériences effectuées à l'aide d'acide marqué, ont toujours été doublées par une expérience faite en présence d'acide non marqué.

1. — *Matériel et méthodes d'étude*

1. *Sols et horizons utilisés.*

Puisque nous nous proposons de faire une comparaison entre les résultats des deux expériences, le matériel utilisé est évidemment le même.

2. *Méthodes d'étude.*

2. 1. *Protocole expérimental.*

Chaque horizon de sol est placé dans un respiromètre qui permet la mesure du CO_2 dégagé au cours d'incubations à température et humidité constantes (20°C ; 100 p. 100 de l'humidité équivalente). Les horizons utilisés à l'état frais et tamisés (mailles de 5 mm), reçoivent au départ, soit de l'eau distillée (témoins « respiration endogène »), soit une solution apportant une quantité d'acide équivalente à 2 p. 1 000 (phénols) ou 8 p. 1 000 (aliphatiques) du poids de sol sec à 105°C, enrichie ou non (témoins « CO_2 total ») par 10 µCi d'acide radioactif.

TABLEAU 18

Cations, exprimés en mg, mis en solution par les acides vanillique et p-*hydroxybenzoïque* (éluats)

Cations (mg) lessivés par un acide ou par l'eau		Température d'incubation 20°C			Température d'incubation 0°C		
		S. B. less. A_1 (mull)	Podzol h. f.		S. B. less. A_1 (mull)	Podzol h. f.	
			A_1 (mor)	B_h		A_1 (mor)	B_h
Acide vanillique	Ca	2,97	0,43	0,59	3,32	0,52	0,57
	Mg	0,60	0,10	0,12	0,66	0,11	0,12
	K	3,36	2,60	7,39	2,57	2,86	7,14
	Fe	1,49	0,20	0,77	1,26	0,19	0,42
	Al	1,57	0,09	1,62	1,19	0,09	0,60
Acide p-hydroxybenzoïque	Ca	2,78	0,14	0,15	5,83	0,16	0,14
	Mg	0,38	0,03	0,12	0,77	0,02	0,22
	K	2,2	3,40	1,96	2,42	4,87	2,09
	Fe	0,83	0,17	0,40	0,34	0,17	0,29
	Al	0,67	0,04	0,92	0	0,09	0,97
Eau (témoin)	Ca	2,38	0,22	0,21			
	Mg	0,41	0,05	0,09			
	K	2,07	1,21	1,36			
	Fe	1,58	0,31	0,57			
	Al	1,60	0,19	1,33			

2. 2. *Mesure du dégagement de CO_2 (respirométrie).*

Dans le but de déterminer le taux de minéralisation des acides, on dose par voie chimique le CO_2 total dégagé par des échantillons « témoins » enrichis en acide non marqué.

D'autre part, on suit la cinétique des processus de décarboxylation, en mesurant la radioactivité du $^{14}CO_2$ dégagé chaque jour, dans un compteur à scintillation liquide Tricarb (GUCKERT *et al.*, 1969) ; puis les désintégrations par minute obtenues (dpm) sont transformées en mg de $^{14}CO_2$ par un calcul simple (ROGER *et al.*, 1969).

Les mesures de CO_2 total et de $^{14}CO_2$ sont rendues toutes deux nécessaires, les composés utilisés, à l'exception de l'acide oxalique, n'étant pas uniformément marqués sur tous les carbones, mais uniquement sur le carboxyle (vanillique, *p*-hydroxybenzoïque) ou les carboxyles C_1 et C_5 (citrique).

2. 3. *Étude de la répartition de la radioactivité.*

En vue d'évaluer les phénomènes d'insolubilisation physico-chimique et d'incorporation biochimique des molécules radioactives à la matière organique, on a déterminé la radioactivité à 0,5, 10 et 21 jours d'incubation dans les fractions suivantes :

— Fraction soluble : acide extractible par l'eau distillée en fin d'expérience (l'acide est identifié par chromatographie et autoradiographie).

— Fraction alcalino-soluble : composés extraits par la soude 0,1 N, séparés en acides fulviques et humiques par précipitation à pH 1.

— Fraction organique non extractible ou humine contenue dans le résidu après les deux extractions ci-dessus.

La radioactivité des fractions solubles est comptée directement dans un scintillateur au dioxanne ; le ^{14}C non extractible est mesuré après transformation en $^{14}CO_2$ par combustion.

2. — *Résultats*

1. *Taux de minéralisation des acides étudiés* (tabl. 19).

Grâce à la mesure journalière du CO_2 total dégagé, on peut aisément déterminer le taux de minéralisation des acides ; pour cela, on rapporte la quantité de CO_2 obtenue en 10 jours d'incubation (la respiration endogène étant déduite) à la quantité de CO_2 total susceptible de provenir de la minéralisation complète des molécules apportées.

TABLEAU 19

Taux de minéralisation des acides étudiés obtenus au 10e jour d'incubation et exprimés en p. 100 de l'acide apporté

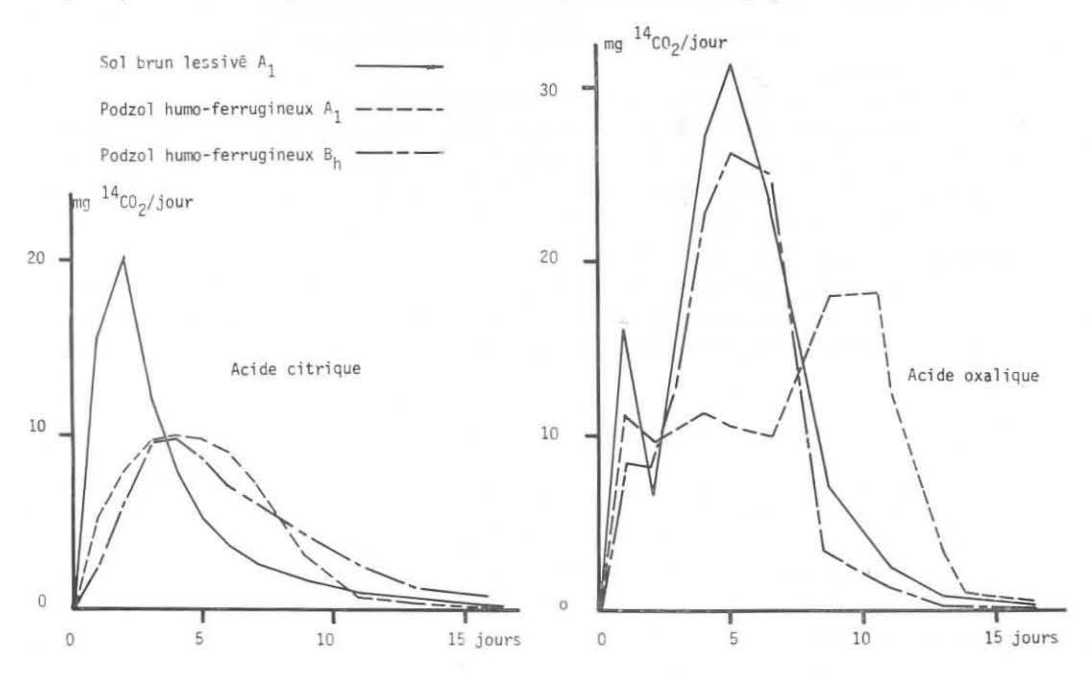
Taux de minéralisation au 10e jour d'incubation	S. B. lessivé A_1 (mull)	Podzol h. f.	
		A_1 (mor)	B_h
Acide citrique	29	26,4	26,6
Acide oxalique	69,3	55	54,9
Acide vanillique	9	47,4	34,5
Acide p-hydroxybenzoïque	34	41	39,1

L'ordre de grandeur des taux de minéralisation observés pour chaque acide, à l'exception de l'acide vanillique, varie en général assez peu d'un horizon à l'autre. Le composé le plus minéralisé est incontestablement l'acide oxalique ; puis l'intensité de minéralisation décroît dans l'ordre « acides phénols-acide citrique » (horizons podzoliques) ou « acides *p*-hydroxybenzoïque, citrique et vanillique » (mull).

2. *Vitesse de dégagement du* $^{14}CO_2$ (fig. 11).

Le dégagement journalier du $^{14}CO_2$, qui permet d'évaluer la vitesse de décarboxylation des molécules étudiées, montre une divergence d'évolution évidente entre la biodégradation des acides citrique et vanillique d'une part, et celle des acides oxalique et *p*-hydroxybenzoïque d'autre part.

Les acides citrique et vanillique subissent dans un horizon A_1 de sol brun lessivé (mull) une décarboxylation extrêmement rapide avec un dégagement de $^{14}CO_2$ maxi-



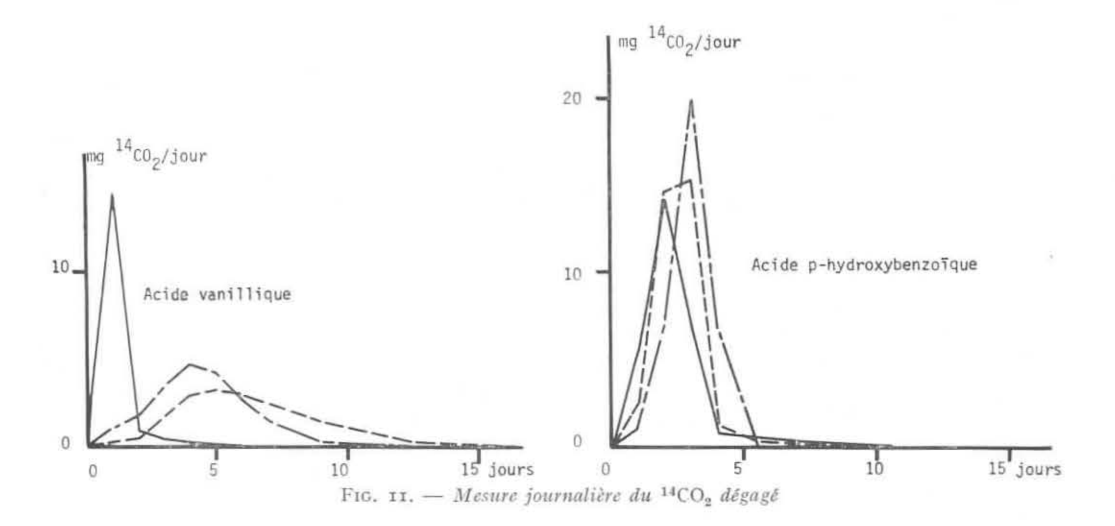


FIG. 11. — *Mesure journalière du* $^{14}CO_2$ *dégagé*

mum situé au cours des premières 24 heures (vanillique) ou tout au plus des premières 48 heures d'incubation (citrique). L'acide vanillique constitue certainement l'exemple le plus remarquable : 25 p. 100 et plus de 60 p. 100 de la radioactivité introduite sont dosés sous forme de $^{14}CO_2$ après 1/2 et 24 heures d'incubation. En ce qui concerne l'acide citrique, on peut également affirmer que 60 p. 100 de molécules apportées sont décarboxylées après deux jours d'incubation. A l'inverse, ces mêmes composés ne sont biodégradés dans les horizons podzoliques A_1 et B_h que beaucoup plus lentement : maximum de dégagement de $^{14}CO_2$ faible, retardé au 4e et même au 6e jour pour le mor ; dans ces milieux, il faut attendre le 10e jour pour atteindre un taux de décarboxylation de 60 p. 100.

Le cas des acides oxalique et p-*hydroxybenzoïque* est tout à fait différent ; en effet leur décarboxylation qui s'effectue de façon plus progressive que celle des acides précédents, n'oppose pas de façon nette les deux types de sol ; de plus, les réactions de décarboxylation affectent un pourcentage de molécules beaucoup plus élevé que dans le cas précédent : les taux constatés atteignent 80 p. 100 (mull) et 90 p. 100 (horizons podzoliques) au 10e jour d'incubation.

L'ensemble des résultats relatifs au dégagement de CO_2 total et de $^{14}CO_2$ montre que le carbone des groupements carboxyles est beaucoup plus labile que les autres atomes de carbone de la molécule, et qu'ils sont libérés à un rythme beaucoup plus rapide.

3. *Répartition de la radioactivité dans les différentes fractions du sol.*

Au temps 0 (1/2 heure de contact sol-acide), on peut admettre en première approximation que l'insolubilisation des acides correspond en majeure partie à une adsorption par les argiles ou par les hydroxydes de fer et à une précipitation purement chimique notamment par le calcium (acide oxalique). Au cours de l'incubation à 20°C, le développement plus ou moins intense d'une microflore dégradant chaque substrat (DOMMERGUES et BECK, 1966 ; BRUCKERT et DOMMERGUES, 1966 ; BECK *et al.*, 1969) favorise non seulement leur minéralisation en CO_2 mais certainement aussi l'incorporation du ^{14}C à la matière organique. L'étude de la répartition de la radioactivité dans les diverses fractions de sol permet alors d'expliquer certains mécanismes de transformation et d'incorporation d'acides aux matières humiques.

3.1. *Répartition de la radioactivité issue de l'acide citrique* $^{14}C_{1-5}$ (fig. 12).

Au début de l'expérience, le mull et l'horizon B_h insolubilisent respectivement 8 et 3 fois plus de molécules d'acide citrique que le mor. Puis on assiste à une incorporation biochimique du ^{14}C qui diffère suivant le type d'horizon considéré.

Dans le mull, l'insolubilisation physico-chimique notée au départ, se poursuit par une augmentation peu marquée de l'incorporation du ^{14}C aux fractions humiques ; ce fait résulte, semble-t-il, de la rapide décarboxylation de l'acide citrique, mise en évidence par l'étude respirométrique (le ^{14}C est éliminé sous forme de $^{14}CO_2$: fig. 11).

Dans le mor, l'incorporation du ^{14}C s'effectue lentement avec un maximum retardé au 10e jour. En B_h au contraire, ce processus, qui intervient essentiellement entre le premier et le 5e jour d'incubation, progresse au moins deux fois plus vite et atteint au 5e jour un pourcentage deux fois plus élevé que dans le mor (41,7 contre 23,7 p. 100).

Considérons d'autre part la répartition de la radioactivité dans les différentes

fractions humiques. Dans les horizons étudiés, le ^{14}C s'intègre tout d'abord aux acides fulviques ; ensuite, du 5e au 10e jour, la radioactivité diminue dans les acides fulviques au profit de l'humine ; enfin, à partir du 10e jour, le taux de ^{14}C incorporé à l'humine devient à peu près constant.

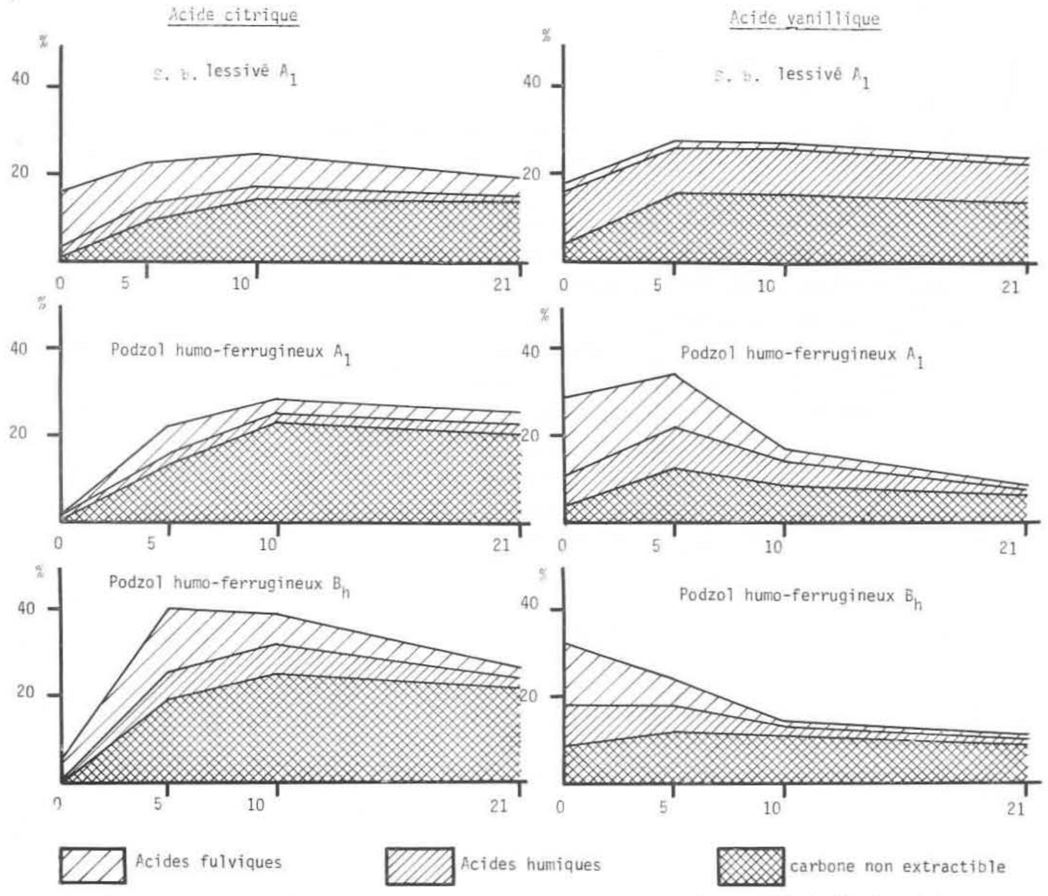


FIG. 12. — *Répartition de la radioactivité dans les fractions humiques en % du ^{14}C introduit*

3.2. *Répartition de la radioactivité issue de l'acide oxalique $^{14}C_{1-2}$.*

Dès l'enrichissement des échantillons, on observe dans le mull une insolubilisation chimique considérable de l'acide oxalique par le calcium ; ce processus qui affecte 80 p. 100 des molécules introduites, a été vérifié expérimentalement en effectuant une mise en solution de l'oxalate par l'acide sulfurique. Ce phénomène n'est évidemment pas constaté dans le podzol.

Au cours de l'expérience, l'insolubilisation chimique observée dans le mull est relayée par une incorporation biochimique du ^{14}C aux matières humiques ; il en est de même dans les horizons podzoliques ; néanmoins, cette incorporation s'effectue de façon moins intense que celle de l'acide citrique.

3.3. *Répartition de la radioactivité issue de l'acide vanillique* ^{14}*COOH* (fig. 12).

Dans les trois horizons, on constate dès le début de l'expérience, l'existence de processus d'insolubilisation physico-chimique et d'incorporation du ^{14}C à la matière organique, assez intenses ; mais les tendances évolutives observées diffèrent avec chaque milieu.

Dans le mull, les réactions de décarboxylation mises en évidence au premier jour d'incubation, réduisent d'autant les phénomènes d'insolubilisation de l'acide vanillique au départ (tout au moins en ce qui concerne le groupement carboxyle car il paraît probable que le reste de la molécule s'intègre aux composés humiques) ; à cette rétention succèdent des processus d'incorporation du ^{14}C qui s'intensifient jusqu'au 5e jour ; le ^{14}C intégré demeure pratiquement constant ensuite (26%) ; de plus, il est important de souligner que cette incorporation des molécules d'acide affecte essentiellement les composés les plus polymérisés (acides humiques et humine) : la radioactivité des acides fulviques restant très faible.

A l'opposé, dans les horizons podzoliques, l'insolubilisation physico-chimique du ^{14}C observée en début d'expérience peut s'effectuer avec d'autant plus d'intensité que la décarboxylation de l'acide vanillique est négligeable ; cette insolubilisation est maxima au temps o dans le B_h, alors qu'elle augmente encore juqu'au 5e jour dans le mor, favorisée par un contact prolongé de l'acide vanillique non transformé avec le sol. A ce stade, la radioactivité localisée de façon prépondérante dans les acides fulviques, correspond presque entièrement à de l'acide vanillique non transformé, faiblement lié aux acides fulviques ; ceci a été vérifié par analyse chromatographique et mesure de la radioactivité de l'acide vanillique extrait des acides fulviques avant et après hydrolyse alcaline (soude 2 N) (BRUCKERT *et al.*, 1967).

Après le 5e jour d'incubation, le ^{14}C des acides fulviques, dosé dans les horizons podzoliques diminue parallèlement à l'augmentation des processus de décarboxylation de l'acide vanillique et au profit de l'humine qui apparaît extrêmement stable ensuite.

3.4. *Répartition de la radioactivité issue de l'acide* p-*hydroxybenzoïque* ^{14}*COOH.*

En ce qui concerne ce composé, on note en début d'expérience, une insolubilisation physico-chimique des molécules radioactives moins forte que celle observée pour l'acide vanillique (10 à 20 p. 100). Puis l'évolution de l'acide *p*-hydroxybenzoïque s'avère tout à fait comparable à celle de l'acide vanillique dans le mull ; par contre, dans les horizons podzoliques, le ^{14}C ne s'incorpore presque pas, en raison de l'élimination à peu près totale des $^{14}COOH$ sous forme de $^{14}CO_2$ (90 p. 100).

III. — DISCUSSION : CONFRONTATION DES EXPÉRIENCES DYNAMIQUE ET STATIQUE

La confrontation des résultats des deux types d'expériences dynamique et statique doit nous permettre, rappelons-le, de répondre à deux questions : 1° quel est le rôle des acides organiques étudiés dans les processus de migration et de complexation ? Seule la première expérience permettra de répondre à cette question ; 2° quel est le devenir des acides organiques, émanant de la litière et s'infiltrant dans

les sols : quelle est la part qui reste soluble, celle qui est transformée en CO_2, et enfin, quelle est celle qui est incorporée durablement aux composés humiques.

Chacune des expériences donne des éléments de réponse incomplets ou imparfaits à cette seconde question : l'expérience dynamique est plus proche des phénomènes naturels, mais elle ne permet pas de mesurer la quantité de CO_2 dégagée et, ne comportant pas de carbone radioactif, elle rend les phénomènes d'incorporation plus difficiles à suivre et à interpréter. L'expérience statique par contre, présente deux défauts essentiels : une quantité trop importante d'acide se trouve être mélangée au sol en une seule fois ; en outre, le marquage du carbone n'est pas uniforme et ne porte que sur certains carbones (carboxyles). Mais il est possible en comparant les résultats obtenus dans ces deux expériences, de les corriger l'une par l'autre, et dans ces conditions, d'obtenir des renseignements très précis concernant les processus intervenant *in situ*.

1. — *Uniformisation des résultats : concordance des expériences dynamique et statique*

Cette comparaison, pour être rigoureusement valable, nécessite d'exprimer les résultats communs aux deux expériences par rapport à un même élément de référence : il s'agit de la *quantité d'acide retenue par le sol*, sur laquelle l'action des micro-organismes s'est réellement exercée. Cette fraction retenue correspond à l'acide ajouté au total, soit globalement (expérience statique), soit par petites quantités (expérience dynamique), diminué de l'acide élué chaque jour (expérience dynamique) et de l'acide soluble restant en fin d'incubation. Dans ces conditions, il devient possible de déterminer les taux d'acide minéralisé en CO_2, insolubilisé et incorporé à la matière organique.

Dans l'expérience statique, les taux de minéralisation des divers composés ont été calculés en fonction de la quantité totale de CO_2 dégagé (tabl. 19).

Dans l'expérience dynamique, le pourcentage d'acide transformé en CO_2 a été obtenu à l'aide de l'expérience statique, car il est difficile de réaliser cette mesure de façon précise dans une expérience de type dynamique, sans perturber l'écoulement des éluats. L'expérience statique fournit en effet le dégagement journalier de CO_2 total obtenu pour chaque horizon enrichi d'une quantité définie d'acide. Il suffit donc de connaître dans l'expérience dynamique, la quantité d'acide retenue par les divers horizons après chaque percolation journalière pour calculer 1° la quantité de CO_2 dégagé de ce jour au 10e jour, 2° le pourcentage d'acide minéralisé sous forme de CO_2.

Dans les deux expériences, le taux d'acide insolubilisé correspond à l'acide extractible du sol en fin d'incubation par un réactif plus puissant que l'eau (soude 2N, résine H^+) ; de même, le taux d'acide « incorporé » aux composés humiques équivaut à l'acide non extractible, donc transformé par des processus d'origine physico-chimique et biologique (taux obtenu par différence).

Comparons maintenant les résultats observés dans les deux expériences (tabl. 20). Les taux de minéralisation des composés étudiés sont de façon constante plus faibles dans l'expérience dynamique que dans l'expérience statique ; en effet, dans la première, l'action des micro-organismes ne s'exerce effectivement pendant 10 jours que sur la quantité d'acide retenue le premier jour de percolation, les molécules retenues par la suite ne subissant cette action que pendant un temps plus court ; ceci explique

TABLEAU 20. — *Comparaison des expériences dynamique et statique* (bilan au 10e jour)

Bilan au 10e jour concernant chaque acide	Expérience dynamique			Expérience statique		
	S. B. less. A_1 (mull)	Podzol h. f.		S. B. less. A_1 (mull)	Podzol h. f.	
		A_1 (mor)	B_h		A_1 (mor)	B_h
Acide citrique						
Fraction éluée – % de l'acide ajouté au total	0,5	65,1	31,9			
Fraction soluble – % de l'acide ajouté au total	0	3	2,7	0,5	3,2	1,7
Fraction retenue – % de l'acide ajouté au total	99,5	31,9	65,4			
% de la fraction retenue – minéralisé	20,2	16	17,9			
% de la fraction retenue – insolubilisé	1,2	5,5	8,5	29	26,4	26,6
% de la fraction retenue – incorporé	78,1	78,8	73,6	71	73,7	73,4
Acide oxalique						
Fraction éluée – % de l'acide ajouté au total	0,05	45,9	30,1			
Fraction soluble – % de l'acide ajouté au total	0	3	4,1	0,4	4,9	0,3
Fraction retenue – % de l'acide ajouté au total	99,95	51,1	65,8			
% de la fraction retenue – minéralisé	39,7	29,4	39,2			
% de la fraction retenue – insolubilisé	1	2,7	7,5	69,3	55	54,9
% de la fraction retenue – incorporé	59,3	67,9	53,3	30,7	45	45,1
Acide vanillique						
Fraction éluée – % de l'acide ajouté au total	2,2	33,1	24,8			
Fraction soluble – % de l'acide ajouté au total	0,9	9,9	14,6	0,3	4,1	0,5
Fraction retenue – % de l'acide ajouté au total	96,9	57,0	60,6			
% de la fraction retenue – minéralisé	9,6	39,8	31,3	9	47,4	34,5
% de la fraction retenue – insolubilisé	1,5	20,5	18,3	1,3	18,1	13,5
% de la fraction retenue – incorporé	87,9	39,7	50,4	89,7	34,5	52
Acide p-hydroxybenzoïque						
Fraction éluée – % de l'acide ajouté au total	1	14	15,1			
Fraction soluble – % de l'acide ajouté au total	0	3,4	2,2	0,3	0,5	0,6
Fraction retenue – % de l'acide ajouté au total	99	82,6	82,7			
% de la fraction retenue – minéralisé	29,3	36,6	34,2	34	41	39,1
% de la fraction retenue – insolubilisé	0,2	1,7	0,8	0,1	0,9	0,7
% de la fraction retenue – incorporé	70,5	61,7	65,0	65,9	58,1	60,2

également qu'un pourcentage plus important d'acide se retrouve sous une forme insolubilisée dans l'expérience dynamique.

Considérons les taux d'incorporation biochimique des acides aux composés humiques ; on constate que les acides citrique, vanillique et *p*-hydroxybenzoïque fournissent des résultats absolument convergents dans les deux expériences ; cette concordance apparaît avec d'autant plus d'évidence que les réactions de transformation sont plus rapides (cas de l'acide vanillique dans le mull). Pour ces trois composés, il sera donc possible d'expliquer dans une certaine mesure le mécanisme de transformation des quantités d'acide retenues par chaque horizon. Par contre, en ce qui concerne l'acide oxalique, on observe quelques différences entre les deux expériences, divergences qui pourraient provenir de la formation d'oxalate de calcium (mull) ou de fer et d'aluminium (podzol), sels biodégradés plus lentement que l'anion libre par la microflore tellurique (DOMMERGUES et BECK, 1966).

2. — *Migration des acides organiques*

Dans le tableau 20, on a fait figurer la fraction d'acide élué des colonnes de sol, exprimée en pour cent de l'acide ajouté au total ; ceci dans le but bien précis de rappeler et de souligner que la migration des acides organiques ne peut avoir lieu dans un sol brun lessivé, car ces produits disparaissent dès l'horizon A_1 (mull) dans lequel ils sont totalement retenus et transformés. A l'opposé, les acides organiques traversent facilement les horizons A des podzols et parviennent dans les horizons d'accumulation B_h et B_{fe}. Cette migration se réalise aussi bien dans nos expériences que dans les profils en place, comme en témoignent des mesures antérieures (BRUCKERT, 1966 ; BRUCKERT et JACQUIN, 1966 ; BRUCKERT *et al.*, 1967). En B_h, les acides sont fortement retenus, mais cette insolubilisation n'est pas totale et une fraction non négligeable des composés étudiés peut migrer jusqu'en B_{fe}.

On constate également, par comparaison des taux d'acide élué et des vitesses de migration, mises en évidence graphiquement (fig. 5 et 8), que les acides aliphatiques migrent plus rapidement que les acides phénols.

Ces processus caractéristiques des sols filtrants recevant une pluviométrie intense, atteindraient une amplitude beaucoup plus grande encore dans les régions à climat froid (sols cryptopodzoliques de montagne ; sols gris forestiers en climat boréal) ; dans ce cas, les acides organiques complexants, protégés de l'action des micro-organismes par une température inférieure à 0°C, seraient conservés et migreraient vers les horizons d'accumulation à la fonte des neiges. Cette évolution en fonction de la température serait très accusée pour l'acide *p*-hydroxybenzoïque, lequel pourrait migrer seulement en hiver.

3. — *Lessivage des cations*

Les résultats de l'expérience dynamique précisent l'action des acides organiques les plus caractéristiques des sols vis-à-vis des éléments minéraux intervenant dans les processus pédogénétiques.

Les quatre composés étudiés mettent en solution les bases Ca, K, Mg et l'entraînement du calcium s'avère préférentiel quand le complexe absorbant est bien pourvu en cet élément (sol brun lessivé). Les acides phénols (vanillique et *p*-hydroxybenzoïque)

ne solubilisent ni le fer, ni l'aluminium ; cette absence de complexation pourrait provenir de la position éloignée du radical COOH carboxylique par rapport au groupement OH phénolique (MORTENSEN, 1963 ; SCHNITZER, 1969). A l'opposé, les acides aliphatiques (citrique et oxalique) mobilisent de grandes quantités de fer et d'aluminium, en raison de leur pouvoir complexant très élevé ; de plus, leurs complexes à base d'aluminium pourraient migrer plus bas dans le profil de sol que leurs complexes à base de fer, car on dose de façon permanente plus d'aluminium que de fer dans tous les éluats.

Les acides aliphatiques jouent donc un rôle important dans les processus de podzolisation, alors que les acides phénols n'interviennent pas dans l'entraînement des sesquioxydes ; mais rien ne s'oppose à une action complexante par des composés plus polymérisés fournis aux dépens de ces acides simples aromatiques ou aliphatiques (SCHNITZER, 1969) : nous-mêmes avons pu montrer, à l'aide des expériences décrites au chapitre I, paragraphe II, que ces polymères exerçaient en fait une action non négligeable sur la migration des cations lourds, quoique cette action soit très inférieure comparée à celle des acides aliphatiques.

4. — *Mécanisme d'insolubilisation des complexes : participation des acides organiques à la formation des composés humiques*

Si le mécanisme d'insolubilisation des complexes dans les sols a été abordé par de nombreux chercheurs, il faut reconnaître que ces derniers se sont presque toujours placés exclusivement au point de vue physico-chimique et l'aspect biologique de la question a été négligé. Pourtant, dès 1956, CRAWFORD mettait l'accent sur cet aspect du problème et des expériences très précises permettaient d'affirmer ultérieurement que les processus d'insolubilisation d'origine biologique étaient au moins aussi importants que les processus d'origine physico-chimique (BRUCKERT et DOMMERGUES, 1968) ; les premiers cités ont pour résultat de provoquer la libération des cations complexés, qui précipitent à l'état d'hydroxyde (TEN, 1967) ; ces éléments minéraux constituent à leur tour des agents insolubilisants extrêmement puissants vis-à-vis des composés organiques plus ou moins condensés (BELOUSOVA et TONGONOGOV, 1968 ; SCHNITZER, 1969 ; MCKEAGUE et ARNAUD, 1969).

Comme nous le verons ci-dessous, en tenant compte des résultats présentés au tableau 20 ou obtenus dans l'expérience statique, l'action de la microflore se manifeste par des processus de décarboxylation et de minéralisation partielle (sous forme de CO_2) de l'agent complexant, le reste de la molécule étant disponible pour participer à la formation des matières humiques.

Dans tous les cas, le mécanisme de transformation des acides aliphatiques et phénols étudiés, débute par une réaction de décarboxylation qui a déjà été notée par FLAIG (1965) pour les acides phénols, mais la vitesse de cette dégradation varie selon le composé et le sol envisagé ; elle peut être immédiate et affecter d'emblée un pourcentage élevé de molécules (cas de l'acide vanillique dans le mull) ou bien s'effectuer de façon plus progressive (cas de l'acide *p*-hydroxybenzoïque dans les trois horizons). Le phénomène s'accompagne d'un mécanisme d'incorporation à la matière organique, soit de molécules entières, y compris le $^{14}COOH$, soit du reste des molécules dégradées.

1. *Pour les acides citrique et* p-*hydroxybenzoïque*, le taux d'incorporation rapporté à la quantité d'acide retenue (tabl. 20) est toujours largement supérieur au taux de minéralisation en CO_2 et se situe autour de 65 p. 100 (*p*-hydroxybenzoïque) ou 75 p. 100 (citrique) quel que soit l'horizon utilisé. Néanmoins, ce bilan global résulte d'un mécanisme de transformation quelque peu différent suivant le sol et le composé considéré.

Dans un sol brun lessivé, la transformation des acides citrique et *p*-hydroxybenzoïque s'effectue avec décarboxylation de 75 à 80 p. 100 des molécules, le reste de la radioactivité étant incorporé dans l'humine. Au contraire, dans un podzol, la décarboxylation intervient de façon beaucoup plus progressive en raison de la faible activité biologique de ce milieu et s'accompagne d'une différence notable d'évolution entre les deux acides, en ce qui concerne leur incorporation à la matière organique :

— dans le cas de l'acide citrique, on dose dans les composés humiques, jusqu'à 40 p. 100 (B_h) de la radioactivité introduite;

— à l'inverse, dans le cas de l'acide *p*-hydroxybenzoïque, le processus d'incorporation du ^{14}C est faible, 90 p. 100 des molécules d'acide étant décarboxylées en fin d'incubation ; pour ce composé, on peut donc admettre que le noyau cyclique non marqué, constitue presque la seule partie de la molécule incorporée de façon importante aux composés humiques dans l'horizon B_h.

2. *En ce qui concerne l'acide vanillique*, il convient de rappeler, avant d'exposer de façon détaillée le mécanisme de transformation de ce composé, l'extrême divergence d'évolution globale observée entre les milieux lessivés et podzoliques (tabl. 20) :

— dans le mull, l'acide vanillique subit une minéralisation minimum (9 p. 100) alors qu'il est largement incorporé (90 p. 100) sous une forme non extractible même après hydrolyse alcaline ;

— au contraire, dans les horizons podzoliques, la transformation de l'acide vanillique en polymères est beaucoup plus faible (35 p. 100 mor ; 50 p. 100 B_h) et s'accompagne d'un dégagement plus élevé mais plus progressif de CO_2.

Une telle opposition résulte, semble-t-il, d'un mécanisme de transformation et d'insolubilisation des molécules d'acide vanillique totalement différent entre les deux types de sols ; celui-ci est parfaitement mis en évidence par l'analyse chromatographique des composés humiques avant et après hydrolyse alcaline (soude 2 N), notamment des acides fulviques et de l'humine.

Sol brun lessivé : insolubilisation biologique.

On assiste dans le mull, à une décarboxylation extrêmement rapide de 70 p. 100 des molécules d'acide vanillique et simultanément, à l'incorporation sous forme de molécules « entières » de 30 p. 100 de la radioactivité introduite ; mais cette fraction qui s'intègre essentiellement à l'humine et pas du tout aux acides fulviques, subit une refonte totale ; en effet, l'hydrolyse alcaline ne libère sous forme d'acide vanillique que 18 p. 100 seulement de la radioactivité de l'humine. On peut en déduire que le reste de la radioactivité provient de molécules d'acides fortement intégrées à l'humine et probablement transformées par voie biochimique. De plus, le taux de ^{14}C incorporé étant stable au cours des 21 jours d'incubation, on peut considérer que l'acide intégré est en grande partie soustrait à la biodégradation microbienne.

Podzol humo-ferrugineux : insolubilisation chimique.

A l'opposé, dans les horizons podzoliques, les processus de décarboxylation d'origine biologique sont beaucoup plus lents et on assiste en premier lieu à une insolubilisation chimique de l'acide vanillique localisée essentiellement dans les acides fulviques ; plus tard, au cours de l'incubation, la quantité d'acide vanillique lié à ces composés peu polymérisés, diminue par minéralisation en CO_2 (décarboxylation) et par intégration à l'humine. Mais en hydrolysant cette matière humique stable (NaOH 2 N), on peut libérer sous forme de molécules d'acide vanillique non transformées, 72 p. 100 (mor) et 37 p. 100 (B_h) de la radioactivité de l'humine. On assiste donc dans le mor, et tout au moins au début de l'incubation dans le B_h, à un processus d'insolubilisation essentiellement d'origine chimique où les sesquioxydes joueraient un rôle important ; en effet, si on traite l'humine de l'horizon B_h par HCl N (méthode Tiurin), on extrait simultanément du fer, de l'aluminium et des matières humiques combinées à ces cations : les concentrations obtenues en solution sont de 1 700 p.p.m. (Fe), 700 p.p.m. (Al), 1 600 p.p.m. (C) et par ce traitement on libère sous forme d'acide vanillique, 30 p. 100 de la radioactivité de l'humine. Par comparaison des traitements sodique et chlorhydrique, on peut dire que l'acide vanillique non transformé présent dans l'humine, se trouve, pour les 4/5 (80 p. 100 environ) insolubilisé par les sesquioxydes et pour 1/5 lié à l'humine. Néanmoins, dans l'horizon B_h, un deuxième processus de transformation d'origine microbiologique cette fois, pourrait succéder progressivement au premier phénomène (libération différée de CO_2).

Les divergences d'évolution constatées entre sols à mull et sols à mor sont encore mises en évidence quand on compare l'activité spécifique de l'acide vanillique introduit en début d'expérience et l'activité spécifique de l'acide vanillique libéré par hydrolyse de l'humine : les valeurs mesurées, exprimées en µCi/mM, varient de 9,5 (valeur initiale) à 7,5 (mull), 2,2 (mor) et 2,8 (B_h). Ces chiffres prouvent que l'acide vanillique préexistant dans les horizons podzoliques et libérable par hydrolyse alcaline (BRUCKERT *et al.*, 1967), vient s'ajouter à l'acide radioactif introduit.

Soulignons enfin que l'évolution des acides vanillique et *p*-hydroxybenzoïque constatée dans ces expériences corrobore de façon très exacte les observations faites par JACQUIN (1963) concernant la composition phénolique des composés humiques : en effet, l'acide vanillique, à l'inverse de l'acide *p*-hydroxybenzoïque, constitue un élément dissociable, caractéristique des acides humiques des podzols.

CONCLUSION GÉNÉRALE

1. — *Objet de ce travail*

Ce travail a essentiellement pour but de préciser le rôle des composés organiques solubles émanant des litières, dans les processus de complexation et de migration des cations lourds (notamment fer et aluminium) dans les sols à forte activité biologique (sols à mull) ou dans les sols à faible activité biologique (podzols).

Le premier problème à résoudre consistait à identifier les substances complexantes existant dans les litières : une étude bibliographique, complétée par certaines expé-

riences de laboratoire, nous a convaincu que les substances les plus actives étaient les acides organiques, surtout les acides aliphatiques, dans une moindre mesure certains acides aromatiques, et enfin, certains « polymères » phénoliques plus ou moins colorés, que l'on peut extraire des litières en décomposition et des horizons A_0 ; mais nous avons pu montrer que ces polymères n'ont en fait qu'une action complexante réduite, de l'ordre du 1/3 ou du 1/4 de celle des anions simples : pour cette raison, notre étude a surtout porté sur ces derniers.

Mais si ces composés organiques acides constituent effectivement les « agents vecteurs » des cations mobilisés dans les sols acides, lorsqu'ils sont à l'état soluble, inversement lorsqu'ils s'insolubilisent, ils constituent la matière première de la plus grande partie des composés humiques des sols, ceux qui précisément résultent de l'insolubilisation et de la polymérisation des composés solubles (on sait qu'il existe dans certains sols très actifs, une autre source de composés humiques, la transformation rapide de substances insolubles dès le départ, lignine par exemple ; mais leur étude n'a évidemment pas sa place ici).

L'étude des mécanismes d'insolubilisation des complexes organo-minéraux nous conduira donc obligatoirement à celle de l'humification ; nous établirons un parallèle à ce point de vue, entre l'humification des sols à mull et celle des sols podzoliques à mor : dans les premiers, l'humification, essentiellement biologique, intervient par insolubilisation quasi immédiate des complexes en A_1, alors que dans les seconds, il s'agit d'une *insolubilisation différée* intervenant en B, par une voie surtout chimique.

2. — *Expériences de terrain : comparaison de l'évolution des acides organiques dans les sols à mull et dans les sols à mor*

On sait que les litières dites « améliorantes » (en général génératrices d'un mull) sont en fait, à l'état frais, plus riches en acides organiques complexants que les litières « acidifiantes » ou plutôt « podzolisantes » ; or, toutes les observations antérieures tendent à montrer que les phénomènes d'entraînement par complexation sont pratiquement nuls sous les premières, alors qu'ils paraissent importants sous les secondes.

Il convenait donc de lever cette apparente contradiction en montrant le rôle capital des processus de « dégradation » biologique de substances complexantes, processus très rapide dans les litières du mull, beaucoup plus lent dans les litières du mor. Une comparaison entre différents types de sol montre que les anions complexants solubles ont pratiquement disparu des horizons minéraux des sols à mull, (sol brun lessivé, sol brun acide même), alors qu'ils persistent en quantité non négligeable à l'état soluble dans les horizons profonds des sols podzoliques, et cela en quantité d'autant plus forte que la podzolisation est plus accentuée. Par des mesures précises effectuées sur le terrain sur deux stations types (sol brun lessivé à mull, podzol humo-ferrugineux), nous avons effectué un *bilan saisonnier* de la « production » (à l'ha) des divers acides organiques complexants, et de leur disparition (ou au contraire, conservation) dans les horizons A_1 : en intégrant les courbes obtenues, il nous a été possible de montrer que l'évolution des acides aliphatiques et aromatiques issus des litières s'opposait entièrement dans les mull et dans les mor ; *la quasi-totalité de ces composés est biodégradée, dans la litière même et au sein des horizons A_1 dans les mull* ; au contraire, une fraction importante filtre au travers des horizons A_0 et A_1 du podzol, et atteint ainsi les horizons A_2 et B.

Une expérience simple d'incubation *in vitro* nous a permis de vérifier et d'expliquer ces différences : alors que les éléments complexants *préexistent* dans les litières du mull, et qu'une fois biodégradés en A_1, ils ne réapparaissent plus, dans le mor, on observe une *production continue* de ces éléments, au cours de l'année, au sein de l'horizon A_0, de sorte que le profil est alimenté en éléments complexants, non plus saisonnièrement (à la chute des feuilles par exemple) mais de façon permanente.

3. — *Expériences de laboratoire : migration et insolubilisation des complexes*

Les expériences que nous avons pratiquées au laboratoire visaient un double but : d'une part obtenir des précisions sur le pouvoir complexant des divers acides organiques émanant des litières, d'autre part, essayer de mettre en évidence, au moins partiellement, le mécanisme des processus d'insolubilisation dans les divers milieux étudiés.

Les études faites sur le terrain, ainsi que celles d'autres chercheurs (JACQUIN, 1963) ayant permis d'identifier avec une quasi-certitude la nature des composés les plus actifs, tant dans l'humification que dans la complexation, nos expériences ont été faites à l'aide de solutions de ces produits ; les acides citrique, oxalique, vanillique et *p*-hydroxybenzoïque ont été sélectionnés ; si nous utilisons des concentrations en acides un peu plus élevées que celles qui existent dans le sol, le rapport entre acides aliphatiques et acides aromatiques se situe dans des valeurs très proches de celles observées *in situ*.

On a étudié leur action sur trois horizons types : A_1 d'un sol brun lessivé (mull), A_1 (mor) et B_h d'un podzol. Deux types d'expériences ont été effectuées : l'une qualifiée de « dynamique », comportait une « percolation » quotidienne de petites quantités de solutions d'acides à travers des colonnes de ces trois horizons — pour le podzol, on a également procédé à une percolation à travers les deux horizons A_1 et B_h superposés ; ces expériences effectuées tantôt à 0°C, tantôt à 20°C, ont permis de dégager, par comparaison, l'importance des phénomènes biologiques. L'autre type d'expérience est « statique » : il s'agit d'incubations (durée 21 jours) des mêmes horizons enrichis en un des éléments étudiés, dont une partie du carbone était marquée (^{14}C). Par respirométrie d'une part (mesure du $^{14}CO_2$ émis quotidiennement), par étude de l'incorporation du ^{14}C dans les différentes fractions humiques d'autre part, on a pu suivre l'évolution de l'élément introduit.

Les résultats des deux types d'expériences ont fait l'objet d'une comparaison minutieuse et ont été complétés par divers essais chimiques, tels que l'hydrolyse ménagée des composée humiques, à l'aide de NaOH 2 N, ce qui a permis de préciser les formes d'insolubilisation des composés introduits.

Ces expériences ont permis de mettre en évidence les faits suivants :

1° *Migration des sesquioxydes.*

Seuls les acides aliphatiques étudiés (oxalique et citrique) offrent un pouvoir complexant marqué, à l'inverse des deux acides aromatiques ; ceci s'explique par le fait que le pouvoir complexant n'est important que s'il existe, disposés côte à côte sur la molécule, deux groupements fonctionnels au moins (carboxyliques ou phénoliques), *ce qui n'est pas le cas des acides aromatiques libérés au cours de la décomposition des litières.*

On peut donc en déduire que les acides phénols ne jouent en fait qu'un faible rôle dans la migration des sesquioxydes, l'activité la plus grande à cet égard étant dévolue aux acides aliphatiques, surtout citrique et oxalique.

Comme on pouvait s'y attendre, les expériences de laboratoire ont confirmé celles effectuées sur le terrain ; l'insolubilisation (compliquée d'une biodégradation partielle) de tous les complexes est quasi-totale dans un mull ; à l'opposé, elle s'avère très faible dans les horizons A_1 des podzols, ce qui leur permet de migrer jusqu'aux horizons B. En B_h les processus d'insolubilisation sont importants mais il convient de remarquer qu'une partie des éléments complexants reste soluble, ce qui permet d'expliquer leur insolubilisation plus « étalée » dans l'espace et la formation de l'horizon B_{fe}, également riche en composés organiques de précipitation.

2° *Insolubilisation des complexes : formation des composés humiques.*

Ainsi les acides organiques solubles originaires des litières s'intègrent aux composés humiques à un rythme plus ou moins rapide au fur et à mesure qu'ils s'insolubilisent.

Pour trois au moins des acides étudiés, une fraction importante des molécules ajoutées s'incorpore de façon durable aux composés humiques des différents horizons étudiés : la fraction transformée en CO_2 par minéralisation biologique reste minoritaire ; la fraction non minéralisée et incorporée aux composés humiques (au bout de 10 jours d'expérience « dynamique » ou « statique ») représente 75 p. 100 environ de l'acide citrique retenu, 65 p. 100 environ de l'acide *p*-hydroxybenzoïque, cette proportion variant peu suivant les horizons étudiés. Pour l'acide vanillique au contraire, la fraction incorporée sous forme stable aux composés humiques, diffère suivant l'horizon, et représente 35 p. 100 de la fraction retenue dans l'horizon A_1 du mor, 50 p. 100 pour le B_h, 90 p. 100 dans l'horizon A_1 du mull : nous expliquerons ces divergences par le mode d'insolubilisation qui lui-même paraît très différent dans chacun de ces horizons.

En ce qui concerne l'acide oxalique, la proportion qui n'est pas minéralisée est évidemment beaucoup plus faible, mais il n'a pas été possible de la déterminer avec précision, la lenteur de la minéralisation des oxalates interdisant toute comparaison valable entre l'expérience statique et l'expérience dynamique.

L'incorporation des acides organiques aux acides humiques, porte soit sur la molécule entière, celle-ci gardant son intégrité primitive (comme le montre la radioactivité des composés humiques obtenus et l'étude de leurs produits d'hydrolyse), soit sur une molécule transformée et amputée du ou des groupements carboxyles ; la comparaison entre les expériences « statiques » effectuées à l'aide d'acides marqués (sur le carbone du carboxyle) ou non marqués, montre en effet que le groupement carboxyle COOH est un point faible de la molécule, toujours éliminé de façon prioritaire ; le reste de la molécule est au contraire biodégradé de façon plus progressive ce qui lui donne éventuellement le temps de s'intégrer à des molécules humiques plus complexes (noyau des acides vanillique et *p*-hydroxybenzoïque).

Le processus d'incorporation semble passer par des phases semblables, quel que soit l'acide étudié ; il y a d'abord incorporation plus ou moins fugace (parfois très fugace, cf. l'acide vanillique dans le mull) dans les acides fulviques peu polymérisés, mais cette forme paraît instable : tantôt elle évolue vers des composés plus polymé-

risés, par exemple, humine (cas de l'acide citrique), tantôt elle est au contraire minéralisée en CO_2 (cas de l'acide vanillique dans les horizons podzoliques).

3° *Insolubilisation biologique et chimique.*

Si on compare entre eux, les horizons A_1 du mull et B_h du podzol, les processus d'insolubilisation des acides entraînés depuis les litières semblent être très différents.

A titre d'exemple, nous avons comparé l'évolution de l'acide vanillique dans ces deux horizons, car pour cet acide, les différences sont spectaculaires et de ce fait, s'interprètent plus aisément.

Au sein de l'horizon A_1 du mull : on est frappé par l'extrême rapidité de transformation de l'acide ajouté : 1) la décarboxylation d'environ 70 p. 100 des molécules intervient dans un délai extrêmement court (quelques heures) ; 2) la molécule est incorporée de façon quasi immédiate dans des composés humiques très polymérisés et qui, d'emblée, apparaissent stables vis-à-vis de la biodégradation microbienne ; 3) l'acide vanillique n'est pas récupérable (ou très faiblement) par hydrolyse ménagée : tout cela indique une refonte totale au sein des molécules organiques très complexes ; ce fait joint à la rapidité du processus de décarboxylation, montre une action prépondérante des *facteurs biologiques* dans ces transformations.

Dans l'horizon B_h du podzol, les phénomènes observés s'opposent aux précédents : 1) l'insolubilisation se produit de façon plus progressive et elle *précède* tout processus de décarboxylation ; 2) la forme acide fulvique qui domine au début est peu stable, et elle disparaît d'une part par décarboxylation, d'autre part par intégration à des molécules complexes (humine) qui sont plus résistantes à la biodégradation microbienne ; 3) l'hydrolyse ménagée des composés humiques montre une transformation biochimique moins poussée puisque 40 p. 100 environ de l'acide vanillique incorporé est récupérable par ce procédé ; toutes ces observations font aussitôt penser à une *insolubilisation chimique,* les processus biologiques étant, sinon absents, tout au moins subordonnés. Le rôle du fer et de l'aluminium dans cette insolubilisation chimique, a pu être mis en évidence par un simple traitement de l'humine à HCl dilué qui libère du fer et de l'aluminium en quantité importante relativement au carbone mis en solution.

4° *Podzolisation « climatique ».*

Ces expériences permettent aussi de formuler une conclusion d'ensemble concernant la pédogenèse en climat atlantique et en climat boréal ou subalpin. En climat atlantique, c'est-à-dire en climat doux et humide, on peut affirmer que le processus de « podzolisation » est bien lié à la formation d'un humus de type « mor », à faible activité biologique, ce qui permet la persistance des agents solubles complexant le fer et l'aluminium et leur migration dans le profil. Mais il n'en est pas nécessairement de même en climats froids, tels que les climats boréaux et subalpins : les comparaisons que nous avons effectuées, concernant la persistance des anions complexants solubles, à une température voisine de zéro degré, cela même dans le mull biologiquement actif, prouve que la podzolisation peut avoir lieu dans de telles conditions, sous ces climats ; cela explique l'existence de sols podzolisés à mull, en montagne d'une part (sols cryptopodzoliques d'altitude) et en climat boréal d'autre part (sols gris forestiers en U. R. S. S.).

4. — *Essai d'interprétation de la formation des horizons B_h et B_{fe} des podzols*

Bien que ceci dépasse le cadre de ce travail, il est possible, en confrontant les résultats de nos expériences avec les données de la littérature à ce sujet, de formuler certaines hypothèses concernant la formation des horizons B_h et B_{fe} des podzols.

Nous avons montré le rôle essentiel du fer et de l'aluminium dans les processus d'insolubilisation des composés organiques simples (acide vanillique) ou polymérisés (chapitre I, § II) en B. Or, plusieurs auteurs ont étudié l'influence des variations quantitatives des cations complexés dans les processus d'insolubilisation des complexes : lorsque le rapport cation/anion dépasse un certain seuil, l'ensemble précipite (SCHNITZER, 1969) ; nous-même avons obtenu ainsi la précipitation *progressive* d'un complexe préparé à l'aide de polymères, par addition de quantité croissante de $FeCl_3$, à pH 2,5. Mais il existe une autre forme de précipitation beaucoup plus brutale, par adsorption de l'anion (ou du polymère soluble) sur de l'hydrate de fer colloïdal libre ; dans la solution précédente, il suffit d'élever le pH à 4,5, ce qui provoque, dans une première phase, une insolubilisation de $Fe(OH)_3$ seul, pour obtenir, au-delà d'un seuil critique, une précipitation brutale et instantanée du polymère (coprécipitation), cela pour une quantité de 5,5 milliéquivalents de fer par gramme de carbone. Or, ce processus existe certainement dans les horizons B des podzols : la décarboxylation des agents complexants intervenant en B, a en effet pour résultat de libérer une partie du fer complexé à l'état d'hydrate ferrique libre ; cet hydrate ferrique précipite à son tour le reste du complexe ; le rôle des hydrates de fer ou d'aluminium « libres » a pu être mis en évidence, rappelons-le, par certains auteurs tels que MARTIN et REEVE (1960) ou KING et BLOOMFIELD (1966). Les hydrates ferriques insolubilisent en priorité les « polymères » solubles, qui à leur tour adsorbent comme nous l'avons montré, une partie des anions solubles (acide vanillique et acide citrique) ; l'ensemble forme les composés humiques foncés qui caractérisent le B_h. D'après ce que nous venons de dire, dans ces composés humiques, les cations entraînés se trouvent très probablement sous deux formes : une forme encore à l'état complexé, et une forme libre à l'état d'hydroxydes ferriques et alumineux.

D'autre part, nous avons vu que la totalité des anions solubles ne précipitait pas en B_h ; une partie atteint donc l'horizon inférieur B_{fe} ; de même, certains polymères de poids moléculaire peu élevé, déplacés de leurs combinaisons insolubles avec le fer par les acides aliphatiques, précipiteraient de façon plus étalée dans l'espace (BRUCKERT et JACQUIN, 1969 *b*). Il s'ensuit que les composés organiques qui atteignent l'horizon B_{fe} se trouvent sous une forme initialement peu polymérisée, c'est-à-dire à l'état d'acides fulviques. Néanmoins, il ne s'agit là que d'acides fulviques « jeunes » se trouvant à une phase initiale et qui sont, nous l'avons vu, peu stables : ils évoluent par maturation bioclimatique (catalysée aussi par la présence des hydroxydes de fer et d'aluminium) vers les formes faiblement polymérisés que SCHNITZER et SKINNER (1964) ont mis en évidence dans les horizons B des podzols.

Ce mécanisme explique la superposition des deux horizons illuviaux B_h foncé, B_{fe} plus clair qui caractérise les podzols humi-ferrugineux : l'horizon B_h formé surtout par la précipitation et l'évolution consécutive des polymères contient surtout des composés humiques et de l'humine à grosses molécules très colorées ; l'horizon B_{fe}

est essentiellement formé d'acides fulviques, clairs, à molécules plus petites, résultant d'une polymérisation modérée des acides organiques solubles.

Reçu pour publication en août 1970.

REMERCIEMENTS

Avant d'exposer les résultats de nos recherches, nous tenons à souligner que nous avons rencontré à Nancy des conditions de travail extrêmement favorables : en effet, plusieurs équipes, dirigées par M. le Pr DUCHAUFOUR, consacrent leurs efforts à l'étude des sols lessivés et podzoliques de Lorraine et des Vosges.

Nous exprimons en premier lieu notre respectueuse reconnaissance à M. le Pr DUCHAUFOUR, directeur du Centre de Pédologie du C. N. R. S. et professeur à la Faculté des Sciences de Nancy, qui nous fait l'honneur de présider notre jury, après avoir largement contribué à notre formation de chercheur par ses conseils et son enseignement caractérisés par un esprit de synthèse remarquable.

Il nous est agréable d'adresser nos sentiments de vive gratitude à M. JACQUIN, professeur à la Faculté des Sciences et à l'École nationale supérieure agronomique de Nancy, chef de la Section de Biochimie des sols au Centre de Pédologie, qui n'a cessé de suivre nos investigations et a su les orienter de façon décisive.

Nos remerciements vont à M. METCHE, maître de conférences à la Faculté des Sciences de Nancy, pour nous avoir fait profiter de ses connaissances, indispensables à l'interprétation des processus biochimiques, et à M. DUPUIS, professeur à la Faculté des Sciences de Poitiers, pour l'intérêt qu'il a témoigné à nos travaux en acceptant de faire partie de notre jury.

Nous tenons à remercier de façon toute spéciale M. le Pr FLAIG, directeur de l'Institut de Biochimie du Sol de Braunschweig, pour nous avoir fait parvenir plusieurs acides phénols de synthèse marqués au ^{14}C.

Nous remercions également M. DOMMERGUES, directeur de recherche et chef de la section de Microbiologie au Centre de Pédologie, et M. SOUCHIER, ingénieur de recherche et chef de la section de Chimie des Sols, qui ont toujours entretenu à notre égard un climat de franche collaboration.

Enfin, nous exprimons notre sincère reconnaissance à tous nos camarades et au personnel technique et administratif du Centre de Pédologie et de l'École nationale supérieure agronomique de Nancy : à tous, nous adressons nos remerciements et plus particulièrement à M. GUCKERT, assistant à la Faculté des Sciences de Nancy, et à M. ROGER, attaché de recherche à l'O. R. S. T. O. M., qui nous ont permis de bénéficier de leur mise au point concernant l'utilisation des radioisotopes, effectuée avec la contribution technique de Mme SCHOULER ; à Mme BECK, pour avoir adapté à nos expériences plusieurs techniques destinées à l'étude des micro-organismes ; à MM. ROUILLER et JEANROY, sans lesquels il ne nous aurait pas été possible de réaliser un grand nombre d'analyses de série.

SUMMARY

THE EFFECT OF SOLUBLE ORGANIC COMPOUNDS ON PEDOGENESIS IN AN ACID ENVIRONMENT

II. — LABORATORY EXPERIMENTS ON THE MODE OF ACTION OF THE COMPLEX-FORMING AGENTS

The results of laboratory experiments showed the following pedogenetic mechanisms :

In soils with mor humus, the organic acids remain in the litter, leach through the A horizons and penetrate into the B horizons of the podzols, but only the aliphatic acids play a major role in the complex-formation and transport of the Fe and Al cations. These same acids also facilitate the migration of polymers produced in the litter. In the spodic horizons all the acids investigated, both aliphatic and aromatic, were first rendered insoluble by a mainly *chemical* process, then partly mineralized to carbon dioxide and, partly incorporated into more or less polymerized humic compounds (a major proportion).

In soils with mull humus, strong biological activity combined with the constant presence of exchangeable cations renders the acids insoluble and transforms them *in situ* (in the litter and mull) by *biochemical* interaction into highly polymerized humified compounds. *All migration of complexes* is inhibited.

ZUSAMMENFASSUNG

EINFLUSS DER LÖSLICHEN ORGANISCHEN VERBINDUNGEN AUF DIE BODENBILDUNG IN SAUEREM MILIEU

II. — LABORATORIUMSVERSUCHE WIRKUNGSARTEN DER KOMPLEXIERENDEN MITTEL

Die im Laboratorium durchgeführten Versuche zeigten die folgenden Bodenbildungsmechanismen auf :

— *In den Böden mit Auflagehumus :*

Die organischen Säuren verharren in den Streuschichten, filtrieren durch die A – Horizonte und gelangen in die B – Horizonte der Podzols. Aber die aliphatischen Säuren allein spielen eine wichtige Rolle in der Komplexierung und der Bildung der Fe – und Al – Kationen. Ausserdem begünstigen dieselben Säuren die Wanderung der aus den Streuschichten stammenden Polymere. In den spodischen Horizonten werden zunächst alle untersuchten Saüren die aromatischen als auch die aliphatischen, durch einen im wesentlichen *chemischen* Prozess unlöslich gemacht. Anschliessend werden sie teilweise mineralisiert und besonders in mehr oder weniger polymerisierte, humushaltige Verbindungen eingebracht.

— *In den Böden mit Mull :*

Eine starke biologische Aktivität unter ständige Anwesenheit von austauschbaren Kationen ruft eine Unlöslichamchung und eine an Ort und Stelle getätigte Umwandlung (in der Streuschicht und in dem Mull) der Säuren hervor bei gleichzeitiger biochemischer Eingliederung in die stark polymerisierten, feuchten Verbindungen. Jede Wanderung der Komplexe ist ausgeschlossen.

РЕЗЮМЕ

Влияние растворимых органических соединений на почвообразование в кислой среде.*

II. ЛАБОРАТОРНЫЕ ОПЫТЫ. СПОСОБЫ ДЕЙСТВИЯ КОМПЛЕКСИРУЮЩИХ АГЕНТОВ.

С. БРЮККЕР.

Результаты лабораторных опытов указывают на существование следующих механизмов почвообразования :

В грубогумусовых почвах — органические кислоты продолжают существовать в подстилках, просачиваются через горизонты А, и попадают в горизонты Б подзолов, но в комплексации и увлечении катионов Fe и Al играют важную роль только кислоты алифатические; они-же содействуют, кроме того, миграции полимеров подстилочного происхождения. В сподик-горизонтах все изучавшиеся кислоты, как ароматические, так и алифатические, превращаются в нерастворимые формы с помощью процессов главным образом *химических*, и затем, частично минерализуются, чтобы по большей части включиться в состав более или менее полимеризованных гуминовых соединений.

В почвах с мулем — сильная биологическая активность сопряженная с постоянным присутствием обменных катионов, вызывает образование нерастворимых форм и превращение кислот на месте (в подстилке и муле), с последующим их биохимическим вовлечением в состав сильно полимеризованных гуминовых соединений; какая-бы то ни было миграция комплексов, подавляется.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ADACHI M., 1964. The eluviation and accumulation of sesquioxydes by fulvic acid. 2. The behaviour of fulvic acid and sesquioxides in model profile. *J. Soil Sci.*, Tokyo, **35**, 139-142.

ANDREUX F., 1969. *Contribution à l'étude des processus de mélanification des autolysats végétaux* (Juglans regia). Thèse, Nancy.

BECK G., BRUCKERT S., DOMMERGUES Y., 1969. *Un milieu de culture pour les micro-organismes dégradant l'acide vanillique.* Note tech. Centre de Pédologie, Nancy, **1**, 1-2.

BELOUSOVA N. I., TONKONOGOV V. D., 1968. Weathering of Kamchatkan volcanic ash. *Pochvovedenie*, **5**, 43-55.

BINGHAM F. T., SIMS J. R., PAGE A., 1965. Retention of acetate by montmorillonite. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **29**, 670-672.

BLOOMFIELD C., 1952. Translocation of iron in podzol formation. *Nature*, Lond., **170**, 540.

BLOOMFIELD C., 1957. The possible significance of polyphenols in soil formation. *J. Sci. Food Agric.*, **8**, 389-392.

BLOOMFIELD C., 1963. Mobilization phenomena in soils. *Rep. Rothamst. exp. Sta.*, 226-239.

BLOOMFIELD C., KING H. G. C., 1968. Mechanism of podzolization. Isolation of polyphenols from aqueous extracts of fallen oak leaves. *Rep. Rothamsted exp. Sta.*, 75-77.

BLUME H. P., 1964. Zum Mechanismus der Tonverlagerung. *8th Intern. Congr. Soil Science*, Bucarest, **5**, 715-722.

BREMNER J. M., HEINTZE S. G., MANN P. G. T., LEES H., 1946. Metallo-organic complexes in soil. *Nature*, Lond., **158**, 790-791.

BRUCKERT S., 1966. Répartition des acides hydrosolubles dans quelques profils de sols forestiers. *C. R. Acad. Sci.*, Paris, **263**, 1572-1575.

BRUCKERT S., DOMMERGUES Y., 1966. Étude expérimentale de la biodégradation de deux complexes organo-ferriques dans un sol à mor et dans un sol à mull. *Sci. Sol.*, **2**, 65-76.

BRUCKERT S., JACQUIN F., 1966. Relation entre l'évolution des acides hydrosolubles de deux litières forestières et les processus pédogénétiques. *Bull. E. N. S. A. N.*, **8**, 95-112.

BRUCKERT S., JACQUIN F., METCHE M., 1967. Contribution à l'étude des acides phénols présents dans les sols. *Bull. E. N. S. A. N.*, **9**, 73-92.

BRUCKERT S., DOMMERGUES Y., 1968. Importance relative de l'immobilisation physico-chimique et de l'immobilisation biologique du fer dans les sols. *Sci. Sol*, **1**, 19-27.

BRUCKERT S., JACQUIN. F., 1969 *a*. Interaction entre la mobilité de plusieurs acides organiques et de divers cations dans un sol à mull et dans un sol à mor. *Soil Biol. Biochem.*, **1**, 275-294.

BRUCKERT S., JACQUIN F., 1969 *b*. Complexation du fer (III) par les fractions organiques d'un extrait naturel de mor. *C. R. Acad. Sci.*, Paris, **269**, 1625-1628.

BRUCKERT S., 1970. Méthodes d'analyse des acides organiques et des composés phénoliques présents dans les sols. *Note tech. Centre de Pédologie*, Nancy, **9**, 1-13.

BUCKMAN H. O., BRADY N. C., 1960. *The nature and Properties of Soils.* Macmillan, New York.

COULSON C. B., DAVIES R. I., LEWIS D. A., 1960 *a*. Polyphénols in plant, humus and soil. I. Polyphenols of leaves, litter and superficial humus from mull and mor sites. *J. Soil Sci.*, **11**, 20-29.

COULSON C. B., DAVIES R. I., LEWIS D. A., 1960 *b*. Polyphenols in plant, humus and soil. II. Reduction and transport by polyphenols of iron model soil columns. *J. Soil Sci.*, **11**, 30-44.

COURPRON C., 1967. Détermination des constantes de stabilité des complexes organo-métalliques des sols, *Ann. agron.*, **18**, 623-638.

CRAWFORD D. V., 1956. Microbiological aspects of podzolisation. *6e Congr. Intern. Sci. Sol, Paris.* **3**, 197-201.

DEB B. C., 1950. The estimation of free iron oxides in soils and clay and their removal. *J. Soil Sci.*, **1**, 212-220.

DEHAY H., CARRÉ M., 1957. Étude de la composition de quelques excrétions radicellaires. *C. R. Acad. Sci.*, Paris, **244**, 230-233.

DEMOLON A., 1952. *Dynamique du sol.* Dunod, Paris.

DOMMERGUES Y., DUCHAUFOUR Ph., 1965. Étude comparative de la dégradation biologique des complexes organo-ferriques dans quelques types de sols. *Sci. du Sol*, **1**, 43-59.

DOMMERGUES Y., BECK G., 1966. Mise en évidence des micro-organismes dégradant les complexes organo-métalliques dans le sol. *Biol. Sol*, **6**, 32-34.

DUCHAUFOUR Ph., 1948. Recherches écologiques sur la chênaie atlantique française. *Ann. E. N. R. F.*, **11**, 1-335.

DUCHAUFOUR Ph., SOUCHIER B., 1966. Note sur une méthode d'extraction combinée de l'aluminium et du fer libres dans les sols. *Sci. Sol*, **1**, 17-29.

DUCHAUFOUR Ph., VEDY J. C., BRUCKERT S., 1968. Contribution à l'étude *in situ* de l'évolution chimique et de l'altération d'un grès et d'un granite vosgiens sous l'influence de deux types de litières. *Bull. A. F. E. S.*, **1**, 5-18.

DUDAL R., 1953. Étude morphologique et génétique d'une séquence de sols sur limon lœssique. *Agricultura*, Bruxelles, **1**, 119-163.

EHWALD E., KUNDLER P., SCH-DCHIN Sjang., 1964. Anfangsstadien der Podzolierung und Lessivierung in Mitteleuropäischen Waldböden. *Academy of Agric.-Sciences*, Sofia, 182-187.

FLAIG W., 1965. Effect of Lignin Degradation Products on Plant Growth. Isotopes and radiation in *Soil Plant Nutrition Studies*, *I. A. E. A.*, Vienne, 3-19.

FRIDLAND V. M., 1958. To the problems of podzolization and illimerization. *Pochvovedenie*, **1**, 27-38.

GALLAGHER P. H., WALSH T., 1943. The solubility of soil constituents in oxalic acid as an index of the effects of weathering. *Proc. R. Ir. Acad.*, **49**, 1-26.

GUCKERT A., ROGER P., JACQUIN F., 1968. Contribution à l'utilisation des méthodes radioisotopiques pour l'étude de la matière organique du sol. *Bull. E. N. S. A. N.*, **10**, 69-100.

GULYAS F., 1967. The role of some soil fungi in the microbiological decomposition of lignin. *Agrokém. Talajt.*, **16**, 137-150.

HARRAR N. J., 1929. Solvent effects of certain organic acids upon oxides of iron. *Econ. Geol.*, **24**, 50-61

HÉNIN S., BÉTRÉMIEUX R., 1950. Étude expérimentale de l'évolution des matières organiques dans le sol. *C. R. Acad. Sci.*, **231**, 550-552.

JACQUIN F., 1963. Contribution à l'étude des processus de formation et d'évolution de divers composés humiques. *Bull. E. N. S. A. N.*, **5**, 1-156.

JACQUIN F., BRUCKERT S., 1965. Identification et évolution des acides hydrosolubles de deux litières forestières. *C. R. Acad. Sci.*, Paris, **260**, 4556-4559.

JACQUIN F., MANGENOT F., 1964. Formation de composés de type humique à partir d'extraits aqueux de *Melandryum silvestre* (*Schkuhr*) ROEHL. *C. R. Acad. Sci.*, Paris, **258**, 4607-4610.

JOB P., 1928. *Ann. Chim.*, **9**, 113.

JONES H. T., WILLCOX J. S., 1929. Studies in soil genetics. *J. Soc. Chem. Ind.*, **48**, 304-308.

JUNG G., BRUCKERT S., DOMMERGUES Y., 1968. Étude comparée de diverses substances hydrosolubles extraites de quelques litières tropicales et tempérées. *Œcol. Plant.*, **3**, 237-253.

KAURICHEV I. S., NOZDRUNOVA E. M., 1960. Study of the migration of some compounds in soils by means of lysimetric chromatographic columns. *Pochvovedenia*, **12**, 30-35.

KAURICHEV I. S., SHISHOVA V. S., 1966. The composition of surface lysimetric waters of sandy soils of the southern-taïga sub-zone. Dekl. mosk. sel'-khoz. *Akad. K. A. Timiryazova*, **115**, 111-118.

KENDRICK W. B., 1958. *Microfungi on pine litter.* Ph. D. Thesis University of Liverpool.

KENDRICK W. B., BURGES A., 1962. Biological aspect of the decay of *Pinus silvestris* leaf litter. *Nova Hedwigia*, **4**, 313-242.

KING H. G. C., BLOOMFIELD C., 1966. The reaction between water-soluble tree leaf constituents and ferric oxide in relation to podzolization. *J. Sci. Fd. Agric.*, **17**, 39-43.

KING H. G. C., BLOOMFIELD C., 1968. The effects of drying and ageing tree leaves on the ability of their aqueous extracts to dissolve ferric oxide. *J. Soil Sci.*, **19**, 67-76.

KOHL F., 1958. Durchwaschungs- und Durchschlämmungserscheinungen an Böden aus Bayern. *Z. PflErnähr. Düng. Bodenk*, **80** (3), 237-244.

KUNDLER P., 1957. Zur Charakterisierung un Systematik der Braunen Waldböden. *Z. PflErnhär. Düng. Bodenk.*, **78** (2/3), 209-232.

KYUMA K., KAWAGUCHI K., 1964. Oxidative changes of polyphenols as influenced by allophane. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **28**, 371-374.

LEBEDEVA I., 1967. Agricultural physical properties of the gray forest soils of the Mordvinian A. S. S. R. *Pochvovedenie*, **3**, 72-84.

LEWIS J. A., STARKEY R. L., 1969. Decomposition of plant tannins by some soils microorganisms. *Soil Sci.*, **107**, 235-242.

LOSSAINT P., 1954. Solubilisation du fer dans un sol par les extraits aqueux de litière de charme et de pin silvestre. *C. R. Acad. Sci.*, Paris, **239**, 187-189.

LOSSAINT P., 1957. Sur le pouvoir réducteur des extraits de quelques litières forestières. Litières non décomposées. *C. R. Acad. Sci.*, Paris, **245**, 2091-2093.

LOSSAINT P., 1959. Étude expérimentale de la mobilisation du fer des sols sous l'influence des litières forestières. *Ann. agron.*, **4**, 369-414 et **5**, 493-542.

MACFEE W. W., STONE E. L., 1965. Quantity distribution and variability of organic matter and nutrients in a forest podzol in New York. *Soil Sc. Soc. Amer. Proc.*, **28**, 43-59.

MACKEAGUE J. A., ARNAUD R. J., 1969. Pedotranslocation : eluviation-illuviation in soils during the Quaternary. *Soil Sci.*, **107**, 428-435.

MANGENOT F., JACQUIN F., METCHE M., 1965. A propos des interactions Plante-sol. I. Les exsudats foliaires peuvent-ils être une source de substances humiques? *Œcol. Plant.*, **1**, 79-102.

MARTIN A. E., REEVE R., 1960. Chemical studies of podzolic illuvial horizons. IV. The floculation of humus by aluminium. *J. Soil Sci.*, **11**, 369-381.

MOLLIARD M., 1922. Sur une nouvelle fermentation acide produite par le *Sterigmatocystis nigra*. *C. R. Acad. Sci. Paris*, **174**, 881-883.

MORGAN J. V., TUKEY H. B. Jr, 1964. Characterization of leachate from plant foliage. *Plant Physiology*, **39**, 590-593.

MORTENSEN J. L., 1963. Complexing of metals by soil organic matter. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **27**, 179-186.

MUIR J. W., MORRISSON R. I., BOWN C. J., LOGAN J., 1964 *a*. The mobilization of iron by aqueous extracts of plants : I. Composition of the amino-acid and organic-acid fractions of an aqueous extract of pine needles. *J. Soil Sci.*, **15**, 220-225.

MUIR J. W., MORRISSON R. I., BOWN C. J., LOGAN J., 1964 *b*. The mobilization of iron by aqueous extracts of plants : II. Capacities of the amino-acid and organic acid fractions of a pine needle extract to maintain iron in solution. *J. Soil Sci.*, **15**, 225-237.

NYKVIST N., 1963. Leaching and decomposition of water-soluble organic substances from different types of leaf and needle litter. *Studia Forestalia Suecica*, **3**, 1-31.

REMEZOV N. P., 1961. Decomposition of forest litter and the cycle of element in an oak forest. *Pochvovedenie*, **7**, 1-12.

RINGBOM A., 1967. *Les complexes en chimie analytique*. Dunod, Paris.

RODE A. A., 1964. Podzolization and lessivage. *Pochvovedenie*, **7**, 9-23.

RODE A. A., RASHEVSKAYA I. M., 1966. Genetic profile characteristics of a podzolized brown soil of pseudogley type. *Stiinta Sol.*, **4**, 29-41.

RODIONOV V. S., VYSOTSKAYA P. N., 1967. Content and qualitative composition of humus in eroded gray forest soils. *Pochvovedenie*, **2**, 74-82.

ROGER P., BRUCKERT S., JACQUIN F., 1969. Évolution de l'acide citrique dans un sol brun lessivé et dans un podzol humo-ferrugineux. *Sci. Sol*, **2**, 99-113.

SCHNITZER M., DELONG W. A., 1952. A Note on the podzolization process. *Sci. Agric.*, **32**, 680-681.

SCHNITZER M., SKINNER S. I. M., 1963. Organo-metallic interactions in soils : 1° Reaction between a number of metal ions and the organic mater of a podzol B_h horizon. *Soil Sci.*, **96**, 86-93.

SCHNITZER M., SKINNER S. I. M., 1964. Organo-metallic interactions in soils : 3e Properties of iron and aluminium organic matter complexes prepared in the laboratory and extracted from a soil. *Soil Sci.*, **98**, 197-203.

SCHNITZER M., 1967. Humic acid chemistry : Chemical structure of a podzol fulvic acid. *Soil Research Institute*, Ottawa, research report, 73-74.

SCHNITZER M., 1969. Reactions between fulvic acid, a soil humic compound and inorganic soil constituents. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **33**, 75-81.

SCHNITZER M., DESJARDINS J. G., 1969. Chemische Eigenschaften eines natürlichen Boden-Sickerwassers aus einem Humuspodzol. *Canad. J. Soil Sci.*, **49**, 151-158.

SIUTA J., 1962. Influence of reduction processes and acidification on the solubility of mineral soil compounds. *Pochvovedenie*, **5**, 62-72.

SMYTHE C. V., SCHMIDT C. L. A., 1930. Studies on the mode of combination of iron with certain proteins amino acids and related compounds. *J. Biol. Chem.*, **88**, 241-269.

SUNDMAN V., 1964. The ability of α-conidendrin-decomposing *Agrobacterium* strains to utilize other lignous and lignin related compounds. *G. Gen. Microbiol.*, **36**, 185-201.

TAMM O., 1922. Eine Methode zur Bestimmung der anorgischen Komponenten der Gelkomplexes in *Boden.-Medd. for Statens Skogsförsökans Falt*, **19**, 385-404.

TEN Kh. M., 1967. Microorganisms oxidizing iron and manganese in soils of south Sakhalin. *Mikrobiologiya*, **36**, 337-344.

TOUTAIN F., DUCHAUFOUR Ph., 1970. Étude comparée des bilans biologiques de certains sols de hêtraie. *Ann. Sci. Forest.* (sous presse).

VANCURA V., HOVADIK A., 1965. Root exudats of plants : II. Composition of root exudats of some vegetables. *Plant and Soil*, **22**, 21-32.

VAN DER DRIFT J., 1963. The disappearance of litter in mull and mor in connection with weather conditions and the activity of the macrofauna. *Soil organisms*, 125-133. N. H. C. Amsterdam.

VOSBURGH W. C., COOPER G. R., 1941. Complex ions : the identification of complex ions in solutions by spectrophotometric measurements. *J. amer. Chem. Soc.*, **63**, 437-442.

WEHMER, 1893. Cité par Aubel E. : *Les fermentations*. Presses universitaires de France, 1960.

WITTICH W., 1963. Bedeutung einer leistungefähigen Regenwurmfaune unter Nadelwald für Streuzersetzung. Humusbildung und allgemeine Bodendynamik und Grundlagen der forstlichen Standortskertierung und Gründzüge ihrer Durchführung. *Schirftenraihe der Forstlichen Fakultät der Universität Göttingen*, **30**.
